Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Christian Gerdes
aus Aurich

Hamburg 2001

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1998 bis August 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Alle hierfür notwendigen Versuche, Untersuchungen und chemisch-physikalische Analysen wurden „extern“ am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg-Bergedorf durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Prof. Dr. H.-U. Moritz

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 18.12.2001

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei meinem Lehrer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky, bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Themas, die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung, sowie für sein stets förderndes Interesse am Fortschritt dieser Dissertation. Ich danke allen Mitarbeitern des Arbeitskreises „Pyrolyse“, den Ehemaligen und den Aktiven, besonders aber meinem Kollegen Christian Hanser für die fachlichen Hilfestellungen und die anregenden, inner- und außerdienstlichen Diskussionen. Für Hilfe in technischen Details standen mir stets Peter Harry (Glas) und Holger Stockhusen (Elektronik) zur Seite.

Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe „Lignin“ am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der BFH. Ich danke Herrn Dr. D. Meier für die stete Hilfsbereitschaft und die Unterstützung vor Ort, die Herr Prof. Dr. W. Kaminsky nicht übernehmen konnte. Weiterhin danke ich den Ingenieurinnen der Arbeitsgruppe „Lignin“: Silke Radtke, Silke Weidemann und Ingrid Fortmann sowie der Laborantin Gudrun Jesussek für die Durchführung der vielen Analysen. Ohne sie hätten die Versuche nie in dieser Quantität abgearbeitet werden können. Prof. Dr. O. Faix, den Damen des Sekretariats, sowie allen Auszubildenden, Praktikanten und studentischen Hilfskräften danke ich für die geleisteten Hilfen und die anregenden Diskussionen fachlicher und privater Natur. Großer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Metallwerkstatt der BFH: Klaus Brumm und Jens Schröder für die besonders schnell und gründlich ausgeführten Handwerksarbeiten.

Abschließend gilt mein größter Dank jedoch meiner Familie: Grit, die geduldig meine Anspannung in schwierigen Phasen der Arbeit ertragen hat, obwohl sie zeitgleich ihre Dissertation anzufertigen hatte sowie meinem Bruder Hilko, für Hilfen bei der Formaterstellung der vorliegenden Arbeit. Abschließend danke ich meinem Sohn Maximilian, der mir jeden Tag vor Augen führt wofür ich all diese Belastungen auf mich nehme.

Es erscheint so einfach, den natürlichen Lauf der Dinge zu beeinflussen, aber die Realität ist wie Wasser: flüssig und beweglich und nur mit sehr viel Kraftaufwand ein klein wenig zusammenzupressen. Wenn ein Mensch aus großer Höhe auf diese Oberfläche fällt, ist sie so hart wie der Fels, aus dem Moses das Wasser schlug. [1]

(Gespräch zweier Engel über den Versuch der Manipulation natürlicher Abläufe)

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Teilgebiete der Pyrolyse bearbeitet: ein technischer Teil, die Optimierung einer Laborwirbelschichtpyrolyseanlage (LWS-Holz) für Biomasse und ein chemischer Teil, die thermochemische Konversion von Holz- und anderen Biomasseabfällen mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren.

1.1 Technischer Teil

Vor Beginn der Dissertation durchgeführte Pyrolyseversuche zeigten Möglichkeiten zur Verbesserung der Anlagentechnik, die nach dem Hamburger Wirbelschichtverfahren arbeitet, auf. Die Modifizierungen betreffen das Zyklonsystem, die Koaxialheizleiter der Rohrleitungen, den Reaktorkopf, die Elektrofilter und die Pyrolyse-Öl Kondensationseinheiten. Die ursprüngliche Wahl der stufenweise fraktionierten Kondensation über Wärmetauscher ist für den Erhalt eines homogenen Pyrolyse-Öls nicht optimal. Die Pyrolyseprodukte befinden sich zu lange auf hohem Temperaturniveau, die Kondensation ist zu langsam und begünstigt daher unerwünschte Sekundärreaktionen. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit der Vereinigung der Ölfraktionen zu einer Gesamtölfraktion. Hierbei kann es zur Trennung des Öls in zwei oder mehr Phasen kommen. Daher wurde ein Strahlwäscher konstruiert und gebaut. Die direkte und rasche Abkühlung der Pyrolyse-Gase durch ein fein versprühtes, gekühltes Quench-Medium ist effektiv und führt zu einem einphasigen Pyrolyse-Öl. Weiterhin wurde eine „einfach“ zu bedienende Laborapparatur für spätere Referenzversuche und Pyrolysen von ungewöhnlichen Materialien aufgebaut. Diese zweite Laboranlage arbeitet nach dem Waterloo-Fast-Pyrolysis-Process (WFPP) und ist für Probenmengen unter 1 kg geeignet. Die Anlage erreicht einen Durchsatz von 200 g/h.

1.2 Chemischer Teil

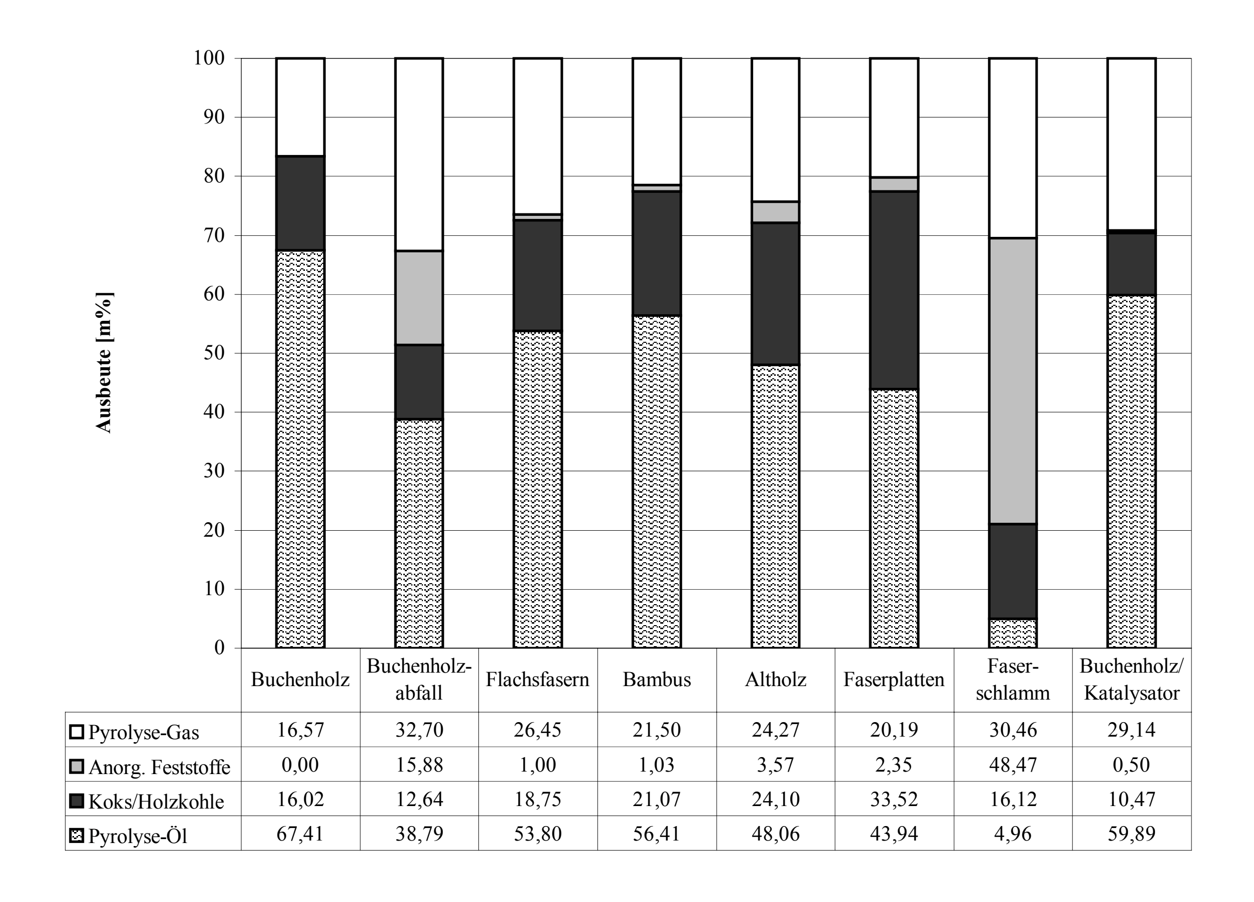
Pyrolyse-Anlagenbetreiber in Nordamerika, Kanada und in Europa setzen hauptsächlich definierte, unbelastete Biomasse-Fraktionen in Form von Holz-Partikel oder Holz-Mehl ein. In der vorliegenden Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit einigen Firmen untersucht, wie sich verschiedenartige industrielle Biomasse-Abfälle in der Pyrolyse mit dem Hamburger Wirbelschichtverfahren verhalten. Die entstehenden Produkte wurden umfassend analysiert und im Hinblick auf die spezielle Fragestellung des Versuches diskutiert. Eine Übersicht über die eingesetzten Eintragsgüter gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1: Übersicht über die eingesetzten Eintragsgüter

Eintragsgut	Lieferant
Bambus	Bundesforschunganstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig
Altholz	Bergischer-Abfall-Verband (BAV), Engelskirchen
Buchenholzabfall	Chemviron Carbon, Bodenfelde
Papierfaserschlamm	Papierfabrik Enso Stora, Hagen
Hochdichte Faserplatten (Typ: Athlon)	Trespa International B.V., Weert, Niederlande
Hochdichte Faserplatten (Typ: Meteon)	Trespa International B.V., Weert, Niederlande
Buchenholz/Katalysator	Rettenmeier/Ulopor
Flachsfasern	EBF Ingenieurgesellschaft für Umwelt und Bautechnik, Riesa

Für die Bewertung der Einzelergebnisse der durchgeführten Pyrolyseversuche wurde als Referenzversuch die Pyrolyse von Buchenholz (TP44) herangezogen. Durch die Pyrolyse von Buchenholz verschiedener Holzfeuchten (TP45, TP44, TP39, TP40) konnte außerdem die viel diskutierte Frage geklärt werden, welchen Einfluss die Eintragsgutfeuchte in schnellen Pyrolyseverfahren auf die Quantität der Produkte und auf die prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe des organischen Ölanteils hat: Hohe Eintragsgutfeuchten führen zu geringeren Holzkohle- und höheren Gasausbeuten. Die maximale Ausbeute an flüssigen Pyrolyse-Produkten erhält man bei einer Eintragsgutfeuchte um 5m%. Eine hohe Eintragsgutfeuchte führt zu hohen Wassergehalten und kann bei Überschreiten des jeweiligen Limits (abhängig von der Art des Eintragsgutes) eine Phasentrennung des Pyrolyse-Öls bedingen. Die Eintragsgutfeuchte hat keinen Einfluss auf die Bildung des Reaktionswassers und auf das Produktspektrum der organischen Verbindungen im Pyrolyse-Öl.

Die Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über die Massenbilanzen der durchgeführten Pyrolyseversuche. Die Pyrolyse von Buchholzabfall der *Chemviron Carbon* führt zu relativ niedrigen Ausbeuten an flüssigem Produkt (38,79m%). Der Anteil an wertlosen anorganischen Feststoffen, die zum größten Teil mit der Kohle abgeschieden werden, führt zu einem Wertverlust der Kohle hinsichtlich der Verwendung als Brennstoff oder Ausgangsbasis für die Aktivkohleherstellung. Zusätzlich wird die Abscheidung von Pyrolyse-Öl durch staubförmige Feststoffe im Gasstrom erschwert. Die Energiedichte des Pyrolyse-Öls ist hier nur halb so hoch, wie die Energiedichte des ursprünglichen Eintragsgutes. Diese Argumente sprechen gegen eine Verwendung von Holzabfällen mit einem Gehalt von mehr als 5m% anorganischer Feststoffe.



	Buchenholz	Buchenholz-abfall	Flachsfasern	Bambus	Altholz	Faserplatten	Faser-schlamm	Buchenholz/ Katalysator
Pyrolyse-Gas	16,57	32,70	26,45	21,50	24,27	20,19	30,46	29,14
Anorg. Feststoffe	0,00	15,88	1,00	1,03	3,57	2,35	48,47	0,50
Koks/Holzkohle	16,02	12,64	18,75	21,07	24,10	33,52	16,12	10,47
Pyrolyse-Öl	67,41	38,79	53,80	56,41	48,06	43,94	4,96	59,89

Abbildung 1: Übersicht über die Massenbilanzen der Pyrolyseversuche (berechnet auf trockenes Eintragsgut)

Die bei dem Versuch der Pyrolyse von Flachsfasern im Rohrreaktor erhaltenen Kohlenstofffasern liegen mit ihrem Kohlenstoffgehalt um 0,79m% über dem sonst üblichen Wert von 73-75m%. Das hier eingesetzte diskontinuierliche Verfahren ist geeignet, um Kohlefasern aus heimischem Flachs zur Herstellung von C-Sinterwerkstoffen zu erzeugen. Zusätzlich werden zwei weitere Nebenprodukte erhalten: Pyrolyse-Gas, welches sich als niederkaloriges Brenngas einsetzen lässt und Pyrolyse-Öl, welches vielseitig genutzt werden kann.

Die Pyrolysen von Bambus und Altholz führen zu relativ hohen Ausbeuten an flüssigem Produkt (Bambus 56,41m%, Altholz 48,06m%) mit einem hohen Anteil an kommerziell wertvollen Einzelkomponenten wie z.B. Lävoglukosan. Der berechnete untere Heizwerte der Öle ließe sich entscheidend verbessern, wenn man den Wassergehalt durch eine Vortrocknung des Eintragsgutes erniedrigte. Bambus sowie Altholz sind aufgrund der erzielten Produktausbeuten und der Zusammensetzung der Pyrolyse-Öle geeignete Eintragsgüter für

die Flash-Pyrolyse. Für ein Zulassungsverfahren einer kommerziell mit Altholz als Eintragsgut arbeitenden Pyrolyseanlage ist die Erfüllung der 17. BImSchV für ihre Emissionen unerlässlich. Emissionsmessungen nach den Regelungen der 17. BImSchV zeigen, dass die dort beschriebenen Grenzwerte unterschritten wurden.

Die Pyrolyse von Faserplatten (HPL) führt zu moderaten Ausbeuten an flüssigem Produkt (40-42m%). Eine fraktionierte Kondensation der Öle ist nicht sinnvoll, da sich einzelne Phenolderivate nicht signifikant in verschiedenen Kühlern abscheiden lassen. Auch eine Mischung phenolischer Komponenten konnte in keinem der drei verwendeten Kühler in ausreichenden Mengen (> 50m%) erhalten werden. Durch die Verwendung des Strahlwäschers zur Kondensation kann ein Öl mit 23,3m% Phenolderivaten erzeugt werden. Phenol selbst ist zu 10,4m% im organischen Anteil des Öls enthalten. Die genannten Argumente sprechen für eine Verwendung von Faserplatten in der Pyrolyse. Verbessern ließe sich die Abscheidung der sehr dichten pyrolysierten Koks-Partikel aus dem Reaktor durch die Verwendung einer zirkulierenden Wirbelschicht. Die Partikel können dann durch einen nachgeschalteten Wirbelschicht-Vergasungs-Reaktor energetisch verwertet werden und die benötigte Prozesswärme liefern.

Das Eintragsgut Faserschlamm ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen. Die aus dem Reaktor ausgetragenen Feststoffe ließen sich jedoch nicht hinreichend aus dem Gasstrom entfernen und kontaminierten das Öl stark. Die Pyrolyse von Faserschlamm führt zu sehr niedrigen Ausbeuten an flüssigem Produkt (5m%). Faserschlamm mit seinem hohen Anteil an anorganischen Feststoffen ist als Eintragsgut für das Hamburger Wirbelschichtverfahren ungeeignet.

Die Identifizierung und Quantifizierung der thermischen Abbauprodukte von Papierschlamm konnte im Vergleich zu früheren Studien deutlich verbessert werden. Die Versuchsparameter und die makroskopische Massenbilanzen blieben hierbei vergleichbar.

Pyrolyse-Öl in seiner Gesamtheit ist in den Möglichkeiten der Verwendung eingeschränkt. Es kann in jedem Fall energetisch verwertet werden. Auch eine stoffliche Verwertung als Gesamt-Öl für die Klebstoff- oder Depotdüngemittelproduktion u.a. ist möglich. Für eine umfassende Nutzung der Einzelkomponenten von Pyrolyse-Öl ist jedoch eine Fraktionierung der einzelnen chemischen Gruppen und eine Isolierung der Einzelkomponenten nötig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erste Ansätze zur Fraktionierung und Isolierung von Einzelkomponenten aus Biomasse-Pyrolyse-Öl untersucht. Hierfür wurden die Methode der Kapillar-Destillation sowie der Extraktion an festen Phasen (solid phase extraction, SPE) angewendet. Die Kapillar-Destillation von Pyrolyse-Öl führt nicht zu dem gewünschtem Erfolg der Auftrennung von Pyrolyse-Öl in chemische Gruppen oder Einzelkomponenten. Essigsäure ließ sich zwar im Destillat anreichern, ist jedoch eine Komponente mit kommerziell niedrigem Wert. Ein extraktive Auftrennung von Pyrolyse-Öl in Cellulose- und in Ligninabbauprodukte ist aber möglich.

In den Pyrolyse-Ölen finden sich mehr als 400 Einzelsubstanzen, von besonderem Interesse ist der Naturstoff Lävoglukosan (1,6-β-D-Anhydroglucopyranose), dieser ist von relativ hohem kommerziellem Wert (> $25/g). Lävoglukosan und das entsprechende Keton Lävoglukosenon finden in organischen und pharmazeutischen Synthesen vielfältig Anwendung. Lävoglukosan ist ein Hauptabbauprodukt bei der Pyrolyse von Cellulose.

Die SPE von Pyrolyse-Öl führte zwar nicht zur definierten und detaillierten Auftrennung von Pyrolyse-Öl in chemische Gruppen oder Einzelkomponenten, Lävoglukosan lässt sich aber im Extrakt der polaren Elutionsmittel anreichern. Eine Extraktion in größerem Maßstab erscheint daher sinnvoll.

Durch die Verwendung von Blähschiefer als Wirbelmaterial und Katalysator ließ sich die Ausbeute an Lävoglukosan um 50% steigern. Der Katalysator zeigt im Versuchsverlauf eine steigende Aktivität bis zu einem maximalen Lävoglukosananteil am organischen Anteil des Pyrolyse-Öls von 4,88m%. Die Flash-Pyrolyse mit Blähschiefer als Wirbelmaterial ist somit ein geeignetes Verfahren um relativ hohe Ausbeuten an Lävoglukosan zu erhalten. Durch die Wahl eines Biomasse-Eintragsguts, das einen höheren Anteil an Cellulose als Buchenholz aufweist, kann die absolute Ausbeute an Lävoglukosan, dem Hauptprodukt der Pyrolyse von Cellulose, noch gesteigert werden.

2 Summary

This thesis focuses on two subjects of pyrolysis: a technical subject, the optimisation of a PDU scale fluidised bed pyrolysis plant (LWS-Holz) for biomass and a chemical subject: the thermochemical conversion of wood and other biomass waste using the so called "Hamburger-Wirbelschichtverfahren".

2.1 Technical Part

Earlier studies showed possibilities for technical optimisation of the pyrolysis plant LWS-Holz, that works according to the "Hamburger Wirbelschichtverfahren". The cyclone system, the co-axle heating conductor of the tubes, the head of the reactor, the electrostatic precipitators and the condensation train for pyrolysis oil were modified. The choice of stepwise fractionated condensation with heat exchangers is not optimal for receiving a homogeneous pyrolysis oil. Residence time of pyrolysis products on a high temperature level is too long, therefore condensation is too slow and undesired secondary reactions are promoted. Another disadvantage is the need of recombination of different oil fractions to a single oil fraction; here the oil may separate into two or more phases. Therefore, a spray tower was designed and built. Quick and direct cooling of pyrolysis-gas by a fine sprayed pre-cooled quench liquid is highly effective and leads to a single phase pyrolysis oil. Additionally, a laboratory scale pyrolysis apparatus that allows easy handling, has been built for reference pyrolysis experiments and for unusual feedstock. The laboratory scale plant works according to the Waterloo-Fast-Pyrolysis-Process (WFPP) and is suitable for sample amounts less than 1 kg. The plant throughput capacity is 200 g/h.

2.2 Chemical Part

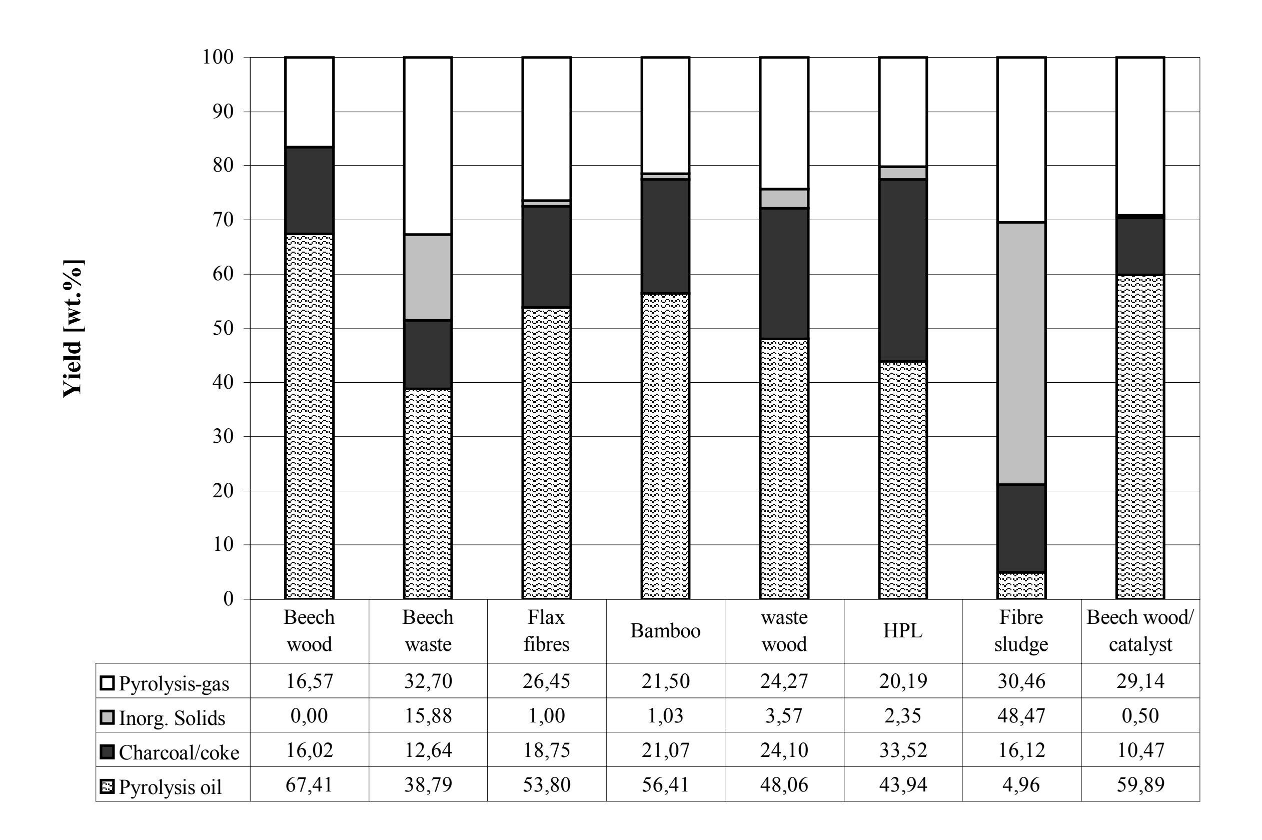
Companies running pyrolysis plants in North America, Canada and Europe are using mainly well defined, non-contaminated biomass fractions such as wood particles or grid. This thesis investigates, in co-operation with several companies, the behaviour of various industrial biomass wastes during pyrolysis using the "Hamburger-Wirbelschichtverfahren". The pyrolysis products were completely analysed and were discussed with reference to the main question of the experiment. Table 1 gives an outline of the tested feedstocks.

Table 1: Outline of the used feedstocks

Feedstock	Supplier
Bamboo	Bundesforschunganstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig
Waste-wood	Bergischer-Abfall-Verband (BAV), Engelskirchen
Beech-waste-wood	Chemviron Carbon, Bodenfelde
Fibre sludge (paper)	Papierfabrik Enso Stora, Hagen
High pressure laminates (type: Athlon)	Trespa International B.V., Weert, Netherlands
High pressure laminates (type: Meteon)	Trespa International B.V., Weert, Netherands
Beech-Wood/Catalysator	Rettenmeier/Ulopor
Flax-fibres	EBF Ingenieurgesellschaft für Umwelt und Bautechnik, Riesa

For evaluation of single pyrolysis experimental results, pyrolysis of beech wood (TP44) was used as reference experiment. Pyrolysis of beech wood with different moisture contents could answer the question in discussion: Has feedstock moisture an influence on the quality and on the percentage distribution of components in the organic part of fast pyrolysis oil? The results show that high feedstock moisture is leading to lower charcoal and higher gas yields. Maximum yield of liquid pyrolysis products can be achieved with feedstock moisture around about 5wt.%. High feedstock moisture is leading to high water content in the oil and leads to phase separation of the pyrolysis oil depending on the respective water limits (dependent on the type of feedstock). Feedstock moisture has no significant influence on formation of reaction water and on the product spectra of the organic part of pyrolysis oil.

Figure 1 shows an outline of mass balances of all performed pyrolysis experiments. Pyrolysis of *Chemviron Carbon* beech wood waste is leading to relatively low yields of liquid products (38.79wt.%). The amount of inorganic solids of low value, that are mainly separated with charcoal, is leading to a loss of value of the charcoal with reference to its use as fuel and for activated charcoal production. Additionally, dusty solids in the gas flow are complicating the separation of pyrolysis oil. Energy density of beech waste pyrolysis oil is only half of the origin of feedstock. These arguments are speaking against the use of wood waste in pyrolysis with higher content of inorganic solids than 5wt.%.



	Beech wood	Beech waste	Flax fibres	Bamboo	waste wood	HPL	Fibre sludge	Beech wood/ catalyst
Pyrolysis-gas	16,57	32,70	26,45	21,50	24,27	20,19	30,46	29,14
Inorg. Solids	0,00	15,88	1,00	1,03	3,57	2,35	48,47	0,50
Charcoal/coke	16,02	12,64	18,75	21,07	24,10	33,52	16,12	10,47
Pyrolysis oil	67,41	38,79	53,80	56,41	48,06	43,94	4,96	59,89

Figure 1: Outline of mass balances of all performed pyrolysis experiments (calculated on dry feed basis)

The total carbon content of carbon fibres obtained by pyrolysis of flax fibres is 0.79wt.% above the typical number of 73-75wt.%. A discontinuous process of pyrolysis of local flax fibres in a tubular reactor is suitable for the production of carbon fibres to produce carbon-sinter-materials afterwards. Additional two by-products of high value can be obtained: pyrolysis-gas, useful as low caloric fuel and pyrolysis oil for multi purposes.

Pyrolysis of bamboo and waste wood is leading to relatively high yields of liquid products (56.41wt.% bamboo-oil, 48.06wt.% waste-wood-oil) with high amounts of commercial high value compounds like e.g. levoglucosan. The calculated lower heating value of the oil could be improved by reducing the water content of the oil through drying the feedstock before pyrolysis. Because of the obtained product yields and the favourable distribution of pyrolysis oil compounds, bamboo and waste-wood can be regarded as suitable feedstocks for fast pyrolysis.

For an official permit to run a commercial pyrolysis plant with waste wood, it is essential to fulfil the 17th BImSchV concerning plant emissions. Measurements of the emissions according to the regulations of the 17th BImSchV are showing, that emission limits can be met.

Pyrolysis of high pressure laminates (HPL) leads to average yields of liquid products of 40 to 42wt.% pyrolysis oil. Fractionated condensation of the oil is useless as single derivates of phenol can not be separated significantly by different heat exchangers. Even a mixture of phenolic compounds can not be obtained with the three heat exchangers. Due to the use of a spray tower for condensation, an oil with 23.3wt.% phenol derivates could be obtained. 10.4wt.% of phenol can be found in the organic part of the oil. These arguments are leading to the conclusion, that HPL is a suitable feedstock for pyrolysis. The separation of the pyrolysed coke particles from the reactor bed could be improved by using the circulating fluidised bed technology. The particles could than be used for process energy production with a fluidised bed combustion installed after the pyrolysis system.

The feedstock fibre sludge could be easily fed into the reactor with the feeding system of the PDU scale LWS-Holz. Solids coming from the reactor can not be removed sufficiently from the gas flow and are contaminating the oil. Pyrolysis of fibre sludge leads to very low yield of a liquid product (5wt.%). Fibre sludge with high content of inorganic solids is unsuitable for pyrolysis with the “Hamburger- Wirbelschichtverfahren”.

The identification and quantification of thermal degradation products of fibre sludge from paper mills could be improved significantly in comparison with earlier studies. The experimental parameters and the macroscopic mass balances remained comparable.

Possibilities for the use of pyrolysis oil as a whole is limited. It can be used for energy production and for production of adhesives, fertilisers or other purposes. For an extensive chemical use of pyrolysis oil, separation into fractions of chemical groups and isolation of single compounds is necessary.

In this thesis preliminary tests to separate and isolate single compounds from biomass pyrolysis oil are performed using capillary distillation and solid phase extraction (SPE) methods. Capillary distillation of pyrolysis is not successful for the separation of pyrolysis oil

into chemical groups or single components. Only acetic acid with its low commercial value could be enriched in the distillate. An extractive separation of pyrolysis oil into cellulose- and lignin degradation products is possible.

Pyrolysis oil consists of more than 400 single components, of which levoglucosan is of great interests due to its high commercial value (> $25/g). Levoglucosan and the derivate levoglucosenon can be used in several organic and pharmacy syntheses.

SPE of pyrolysis oil is not leading to well defined and detailed separation of pyrolysis oil into chemical groups or single compounds, but levoglucosan (1,6-β-D-Anhydroglucopyranose), the main thermal degradation product of cellulose, can be enriched in the polar eluate. A preparative scale extraction will be desirable.

The yield of levoglucosan can be increased to additionally 50% by using inflated slate as fluidising material and catalyst in pyrolysis. The catalyst shows an increasing activity during the experiment until a maximum yield of levoglucosan of 4.88wt.% is obtained (based on organic oil). Fast pyrolysis with inflated slate as fluidising material is a suitable process to obtain relatively high yields of levoglucosan. The selection of biomass waste with a higher content of cellulose than beech wood as feedstock for pyrolysis can increase the absolute yield of levoglucosan.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Einleitung

Bei der Verarbeitung von Holz und holzverwandten Werkstoffen, bei der Produktion von Papier und Zellstoffen sowie anderer Biomasse-Verarbeitung fallen Rest- und Abfallstoffe an. Die Industrie ist derzeit noch nicht in der Lage, anfallende Biomasse-Abfälle umfassend und vernünftig zu verwerten. Es sind jedoch neue und intelligente Entsorgungs- und Recycling-Techniken für diese Kontingente nötig, um strengere Gesetzesauflagen auch in Zukunft erfüllen zu können.

Aufgrund neuer gesetzlicher Vorgaben ist die Deponierung von Holz- und Biomasse-Abfällen künftig nicht mehr ohne Weiteres möglich. Entsorgungsbetriebe sind gezwungen, den für ihre Abfall- und Reststoffe am besten geeigneten Verwertungsprozess zu finden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein möglicher neuer Weg zur Behandlung der angesprochenen Abfallstoffe aufgezeigt werden.

Allein in der Bundesrepublik fallen jährlich ca. 8 Mio. t Altholz an. Die Entsorgung dieser Kontingente wird aufgrund strengerer gesetzlicher Vorgaben zunehmend problematischer. Konventionelle Entsorgungswege sind bislang die Deponierung und die Verbrennung. Die Deponierung von Altholz und Biomassen ist derzeit schon stark eingeschränkt und wird in Zukunft gänzlich verboten werden; die Entsorgungskosten für diese Stoffe werden in jedem Fall deutlich steigen. Altholzsortimente können mit einer Vielzahl von Schwermetallen und hochgiftigen organischen Holzschutzmitteln belastet sein. Es bestehen zur Zeit zwar geeignete Verfahren um definierte Monosortimente wie z.B. Altmöbel zu verwerten, die Sortierung und demnach die Auftrennung von Altholz zu definierten Gruppen stellt jedoch ein großes Problem dar. Die Schwierigkeiten sind einerseits logistischer Natur, andererseits ist die Analytik von inhomogenen Altholzsortimenten in Bezug auf ihre chemische Belastung nahezu unmöglich. Es fehlt derzeit an neuen Verfahren, die in der Lage sind belastete, inhomogene Mischungen sowie unbelastetes Material gleichermaßen zu verwerten. [2]

Seit einigen Jahren werden von der Europäischen Union (EU) Forschungsvorhaben zur energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe gefördert. Dabei erwies sich die Flash-Pyrolyse in den letzten Jahren als ein interessantes Verfahren, um aus Biomasse einen

flüssigen und Kohlendioxid-neutralen Energieträger und/oder einen Chemierohstoff zu gewinnen. Seit der Ölkrise der 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts wird die Pyrolyse von Biomasse in Nordamerika und Europa wieder intensiv erforscht. Bislang haben Pyrolyseprozesse auf Basis von Biomasse jedoch noch keine größere technische Bedeutung erlangt. Im Zuge der Diskussionen über regenerative, CO_2-neutrale Energiequellen, Chemierohstoffe aus Biomasse und Lösungen der Altholzentsorgung kommt der Pyrolyse von Biomasse jedoch in den letzten Jahren wieder ein höherer Stellenwert zu. [3] [4] [5]

3.2 Gesetzliche Vorgaben und Verordnungen

Die nachfolgend aufgeführten Gesetze und Verordnungen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Entsorgung und Verwertung von Biomassen und Altholz. An dieser Stelle sollen sie jedoch nur aufgelistet und nicht genauer erläutert werden.

- Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW/AbfG) [6]
- Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA-Siedlungsabfall) [7]
- Biomasseverordnung (BiomasseVO) [8]
- Altholzverordnung (AltholzVO), (Entwurf) [8]
- Bundesimmissionsschutzgesetz und Verordnungen zur Durchführung (BimSchG und BImSchV) [9] [10]
- Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) [11]

3.3 Die Altholzproblematik

Unter dem Begriff Holzabfall werden Abfälle verstanden, die bei der Holzverarbeitung und Holzbearbeitung anfallen oder bereits einer Nutzung als Produkt unterworfen waren. Holzabfälle, die bei der Holzbe- und -verarbeitung anfallen, werden als Restholz und Holzabfälle, die nach Produktgebrauch anfallen, als Gebraucht- oder Altholz bezeichnet. [12] Während die Verwertung und Entsorgung des Altholzes große Probleme bereitet, werden die jährlich anfallenden ca. 9 Mio. t Restholz größtenteils einem geschlossenen Kreislauf zugeführt. [13] [14]

Die Menge des in Deutschland jährlich anfallenden Altholzes ist nicht genau bekannt; es wird jedoch von einer Größenordnung von ca. 100 kg/Einwohner und Jahr ausgegangen. Die Tendenz ist steigend. Von diesen rund 8 Mio. t/a werden nur etwa 50m% den vorhandenen Verwertungs- und Sammelstellen zugeführt. Eine eindeutige Definition des Begriffs

„Altholz“ fehlt bislang. Es wird darunter allgemein gebrauchtes Holz jeglicher Art, ohne einen konkreten Altersbezug, verstanden. [2] [15] [16][17]

Eine Übersicht der wichtigsten Altholzsortimente, der ursprünglich eingebrachten Mengen an Holzschutzmitteln sowie eine detaillierte Beschreibung der Altholzproblematik ist bei WEHLTE und bei VOß zu finden. [18] [19] [20] [21] [22] [23]

Weiterhin fehlen geeignete und schnelle Verfahren zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung von Altholzsortimenten. Gegenwärtig ist die gängigste Methode zur Klassifizierung von Altholzsortimenten die visuelle Begutachtung, die erfahrungsgemäß sehr stark fehlerhaft und damit unakzeptabel ist. Aus eben genannten Gründen finden seit einigen Jahren verstärkt Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Schnellcharakterisierung statt. [24] Neben den Verunreinigungen durch Holzschutzmittel können auch Lacke, Farben, Klebstoffe, Beschichtungen, Metall-, Kunststoff- und Glasreste die Verwertung erschweren.

3.4 Herkömmliche Verwertungswege für Biomassen und Altholz

3.4.1 Deponierung

Die größten Mengen der zur Zeit in Deutschland zu entsorgenden Biomassen und Althölzer werden deponiert. Genaue Zahlen sind jedoch nicht bekannt. Die Vorteile der Deponierung liegen in den außerordentlich niedrigen Entsorgungskosten, verglichen mit den anderen Entsorgungswegen. Nachteilig sind der enorme Platzbedarf und die Gefahr der Auswaschung und damit der Gefährdung des Grundwassers. Spätestens ab dem Jahre 2005 wird dieser Entsorgungsweg nicht mehr möglich sein, da die weiter oben beschriebenen Gesetze und Verordnungen dann eine Deponierung von Biomassen und Altholz unmöglich machen.

3.4.2 Verbrennung

Eine nicht genau quantifizierbare Mengen oben genannter Stoffe wird derzeit verbrannt. Als besonders problematisch gelten bei der Verbrennung von Altholz flüchtige anorganische Holzschutzmittelbestandteile wie Arsen und Quecksilber. Über die Emissionen von Arsen bei der Verbrennung von Holz gibt es zahlreiche Untersuchungen. [25] [26] [27] [28] [29]

Umfassende Untersuchungen über die Emissionen von Quecksilber liegen noch nicht vor. Ein großes Gefahrenpotential geht jedoch von Quecksilber aufgrund des niedrigen Dampfdrucks

aus. Ein zusätzliches Problem stellen polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) dar. Diese Stoffklasse ist außerordentlich giftig und gilt aufgrund ihrer großen Stabilität und des langsamen biologischen und photochemischen Abbaus als eines der Hauptprobleme im Bereich der Altlasten. Unter ihnen befindet sich das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD), besser bekannt als „Seveso-Dioxin", das als die giftigste Substanz gilt, die bisher im Zusammenhang mit chemischen Produktionsprozessen vorgekommen ist. [30]

Mit der Bildung von PCDD/PCDF ist bei jeder nicht vollständigen Verbrennung in der Gegenwart von Chlorverbindungen zu rechnen. Die PCDD/PCDF entstehen nach De-novo-Synthese aus nichtchloriertem organischen Material in Gegenwart einer Chlorquelle, Sauerstoff und einem Katalysator (besonders geeignet sind Schwermetalle wie z.B. Kupfer) in einem Temperaturbereich von 200-500°C. [31]

Bei Altholz stellen die mit chlororganischen Holzschutzmitteln behandelten Hölzer ein großes Problem dar. In Untersuchungen konnten gezeigt werden, dass sich der Dioxinausstoß bei der Verbrennung von Holz, das chlororganische Bestandteile wie z.B. PCP oder Lindan enthielt, deutlich anstieg. Andere Untersuchungen zeigten, dass bei einer optimalen Verbrennungsführung die vom Gesetzgeber geforderten Grenzwerte einzuhalten sind. [32] [33] [34]

3.4.3 Recycling

Ein kleiner Teil des Altholzes, insbesondere der schwach- bis unbelastete Teil (ca. 10%), wird in der Spanplattenindustrie wiederwerwertet. Steigerungen sind nur in geringem Maße möglich und zu erwarten. Als besonders schwerwiegend erweist sich das bereits erwähnte Fehlen von Analyseverfahren, die eine schnelle Qualitätssicherung zulassen. Ohne diese und ohne verbindliche Festlegung von Grenzwerten für schwach- bis unbelastetes Holz wird die Holzwerkstoffindustrie kein Altholz stofflich verwenden. Dies gilt um so mehr, als der konkurrierende Einsatzstoff unbelastetes Industrie- beziehungsweise Waldrestholz ist. [35] [36]

3.4.4 Entsorgungskosten

Die oben angedeutete Problematik führt zu hohen Entsorgungskosten. Die anfallenden Kosten sind regional sehr unterschiedlich. Einen Überblick über Entsorgungskosten von Altholz vermitteln die ständig aktualisierten Daten des Bundesverbands der Altholzaufbereiter (BAV). [37] Bei den regelmäßig veröffentlichten Daten handelt es sich um Mittelwerte. Die tatsächlichen Kosten können deutlich darüber liegen. So kostet die Entsorgung von Altholz der Kategorie A2 derzeit ca. 90,- DM/t, die Entsorgung von Altholz der Kategorie A4 schon ca. 390,- DM/t. In Hausmüllverbrennungsanlagen liegen die Kosten für eine Tonne Holz derzeit bei 350-500,- DM. In Verbrennungsanlagen für Sondermüll liegen sie bei mindestens 850,- DM/t. [38]

3.5 Neue Verwertungswege für Biomassen und Altholz

Die oben aufgezeigte Problematik verdeutlicht eindringlich die Notwendigkeit, neue, umweltfreundliche und vor allen Dingen kostengünstige Entsorgungs- und Verwertungsverfahren zu entwickeln.

3.5.1 Verbrennung in Zementöfen

Die Zementindustrie bietet mit ihren Öfen eine Alternative zu konventionellen Entsorgungswegen. Diese wurde in den letzten Jahren vornehmlich zur Entsorgung von Altreifen, Klärschlämmen und Altöl genutzt und erst in letzter Zeit vermehrt auch für Biomassen und Altholz. Die Vorteile des Zementofens sind:

- die vollständige Verbrennung der organischen Schadstoffe bei Temperaturen bis ca. 2000°C
- die Möglichkeit der Entsorgung großer Kapazitäten in einem kontinuierlichen Betrieb.
- keine Entstehung von Rückständen die deponiert werden müssen, da alles (inkl. der Metalle) vollständig in das Produkt (Klinker) eingebunden wird.

3.5.2 Vergasung

Die Vergasung von Holz und Biomasse stellt neben der Verbrennung den größten Konkurrenten der modernen Pyrolyseverfahren dar. Holzvergasungsanlagen, die ausschließlich der Entsorgung von Altholz dienen, konnten bis heute in Deutschland jedoch nicht realisiert werden. Da die Vergasung bei der Verwertung von Abfällen eine sinnvolle

Alternative zur Verbrennung darstellt, gibt es zur Zeit Verfahren, bei denen Holz zumindest mitvergast wird. [39]

Das *Sekundärrohstoff-Verwertungszentrum Schwarze Pumpe (SVZ)* ist ein Unternehmen, welches sich mit der Verwertung von festen und flüssigen Abfällen im Sinne der Verpackungsverordnung und des Kreislaufwirtschaftsgesetzes beschäftigt. Bisher wurden mehr als 1 Mio. t feste Abfälle verwertet. Darunter befinden sich Altkunststoffe, Klärschlämme, kontaminiertes Holz, Schredderleichtgut sowie aufbereiteter Hausmüll. Hinzu kommen fast 500 000 t flüssige Abfälle, wie belastete Öle und Öl-Wassergemische. [40]

Eine weitere Vergasungsanlage (gebaut von der Firma *Lurgi*) existiert in einem Werk der *Readymix-Zement GmbH*, dem *Zementwerk Rüdersdorf GmbH* in Rüdersdorf bei Berlin. [41] [42] [43]

Die Hauptprobleme der Holzvergasung liegen derzeit noch in der Wirtschaftlichkeit und in der gleichbleibenden Qualität des Gases, die besonders für den Einsatz der Produktgase in Motoren und Turbinen nötig ist.

3.5.3 Neue Verfahren thermischer Abfallbehandlung

Neben modernen Verbrennungsverfahren und neuen Vergasungsverfahren für den Umsatz von Holz und Biomassen gibt es seit einigen Jahren interessante Alternativen zur herkömmlichen Verwertung. Die Flash-Pyrolyse ist ein Verfahren zur thermischen Abfallbehandlung und soll im Rahmen dieser Arbeit im Vordergrund stehen. Sie wird im Folgenden näher behandelt werden. Auf neue Verbrennungsverfahren und moderne Recyclingverfahren zur stofflichen Verwertung von Alt- und Restholz und Produktionsabfällen soll hier nicht näher eingegangen werden.

3.6 Holzchemie

Um die Prozesse, die zu den Produkten der thermischen Konversion von Biomasse (Öl, Kohle und Gas) führen, verstehen zu können, sind grundlegende Kenntnisse der Holzchemie unumgänglich. Zum Thema Holzchemie ist nahezu unerschöpflich Literatur in Form von Monographien, Lehrbüchern, Vorlesungsskripten und eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu den verschiedensten Teilgebieten der Holzchemie vorhanden. [44] [45] [46]

Die Nutzung von Holz richtet sich neben der Wirtschaftlichkeit des Nutzungsverfahrens auch nach den Weltmarktpreisen, da der Rohstoff Holz keiner Marktregelung in der Europäischen Union unterliegt. Eine Förderung für die technische und chemische Verwendung von Holz gibt es nicht. [47] [48]

Die Hauptbestandteile des Holzes sind: Cellulose, Hemicellulose, Lignin, kohlenhydratartige Stoffe und akzessorische Bestandteile. Lignocellulose wie z.B. Holz kann in seiner Komplexität des Aufbaus als verbundpolymerer Werkstoff bezeichnet werden. Die Abbildung 2 zeigt ein vereinfachtes Aufbauschema. Die aromatischen Strukturen des Lignins sind mit den Hemicellulosen und der Cellulose über Wasserstoff- und Etherbrücken miteinander verknüpft.

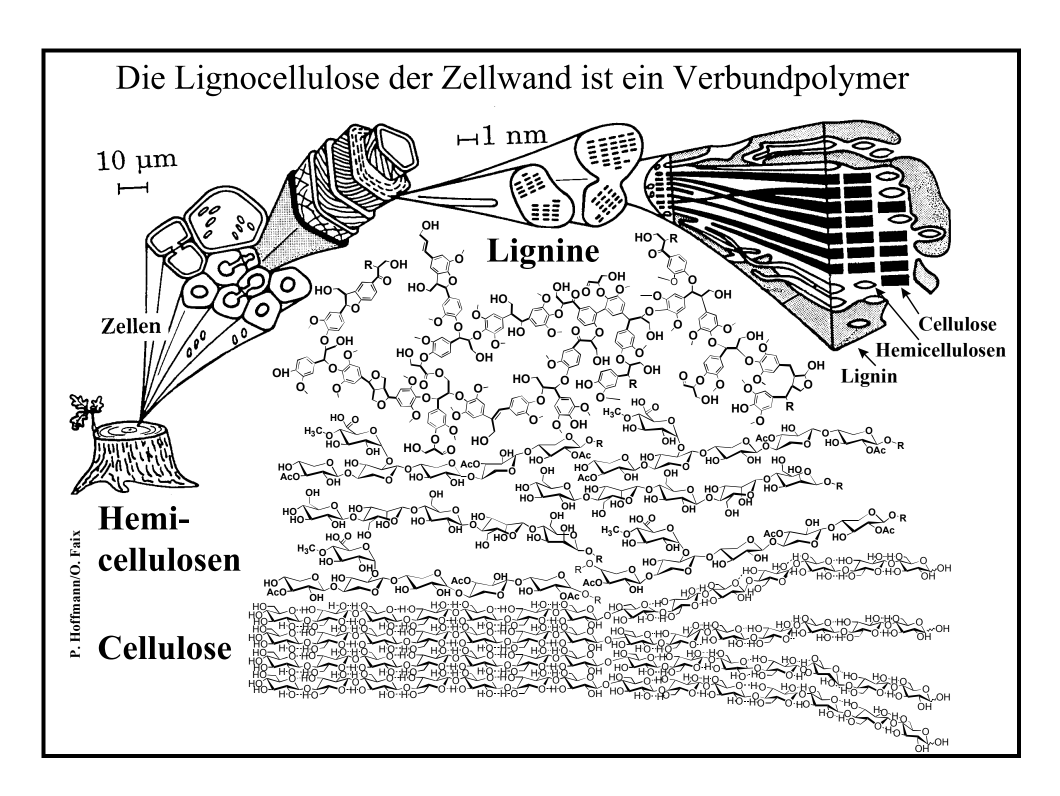


Abbildung 2: Aufbauschema der Lignocellulose der Zellwand [49]

Verschiedene Autoren, wie FREUDENBERG, GLASSER und NIMZ haben Strukturvorschläge zum Aufbau des Lignins in Holz veröffentlicht. Zur Strukturaufklärung kamen spektroskopische Methoden wie IR, UV, ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR zum Einsatz. [50] [51] Ein schematischer Strukturvorschlag für Buchenholzlignin ist in Abbildung 3 gezeigt. Zu berücksichtigen ist, dass ein struktureller Aufbau des Lignins lediglich als statistisch wahrscheinlichste Struktur dargestellt werden kann. Eine Isolierung von nativem Lignin ist ohne chemische und der damit verbundenen strukturellen Veränderung nicht möglich.

Aufgebaut ist Lignin aus Phenylpropaneinheiten, die zu etwa 60% über β-O-4-Bindungen miteinander räumlich vernetzt sind. Weiterhin sind α-O-4-, c-c und β-β-Bindungen im Lignin vorhanden.

Abbildung 3: Strukturvorschlag für das Lignin im Buchenholz [51]

3.7 Pyrolyse, allgemein

Der aus dem Griechischen stammende Begriff „Pyrolyse“ bezeichnet die thermische Zersetzung chemischer Verbindungen. Bei der Pyrolyse von Biomasse werden Stoffe pflanzlicher Herkunft unter Luftabschluss auf 500 bis 1000ºC erhitzt. Infolge thermischer Zersetzung entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte. Durch das Einbringen von thermischer Energie werden Bindungsbrüche initiiert, und aus den komplexen Verbindungen entstehen kleinere, einfacher gebaute Moleküle. Im Gegensatz zur Verbrennung oder Vergasung wird die Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss durchgeführt, so dass C-C- und C-H-Bindungen der Ausgangsverbindungen überwiegend erhalten werden, wenn auch in veränderter struktureller Zusammensetzung. [52]

In der Technik haben Pyrolyseverfahren vor allem in der Petrochemie und in der Kohlechemie große Bedeutung erlangt. Das wichtigste industriell angewendete technische Verfahren ist das thermische Cracken von Erdöl, mit dem Chemierohstoffe wie Olefine, BTX-Aromaten und Pyrolysebenzine (Naphtha) erhalten werden. Als weiteres Verfahren ist das katalytische Cracken von hochsiedenden Verbindungen im Fluid-Catalytic-Cracker (FCC) zur Erzeugung von Pyrolysebenzin zu nennen.

3.8 Kinetik der Pyrolyse

Bei hohen Temperaturen sind alle organischen Verbindungen instabil und würden in die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und in Kohlendioxid zerfallen, wenn nicht die Verweilzeit in der heißen Reaktionszone begrenzt würde (kinetische Kontrolle). Man unterscheidet daher Pyrolyseverfahren anhand der Reaktionstemperatur. Es gibt Tieftemperaturpyrolyse (bis 500°C), auch Verschwelung genannt, Mitteltemperaturpyrolyse (500-800°C) sowie die Hochtemperaturpyrolyse über (800°C). Mit steigender Pyrolysetemperatur sind die in Tabelle 2 dargestellten Prozesse bei der Kunststoffpyrolyse zu beobachten. Üblicherweise liegen die bei der Pyrolyse zu überwindenden Bindungsenergien im Bereich von 330-380 kJ/mol für C-C-Einfachbindungen und bei Werten um 40-60 kJ/mol (und höher) für C-H-Bindungen. [53]

Tabelle 2: Pyrolyseprozesse mit steigender Temperatur (Kunststoffpyrolyse)

250°C	Desoxidation, Desulfurierung, Abspaltung von Konstitutionswasser und Kohlendioxid aus Verbindungen, Depolymerisation, Beginn der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
340°C	Bindungsspaltung von Aliphaten, Beginn der Entwicklung von Methan und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen
380°C	Anreicherung des Schwelguts mit Kohlenstoff
400°C	Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Stickstoffbindungen
400-600°C	Umwandlung von Bitumenstoffen zu Teeren und Schweröl
600°C	Cracken von bitumenartigen Verbindungen zu thermodynamisch stabileren Verbindungen (Gase, kurzkettige Aliphaten)
> 600°C	- Dimerisierung von Olefinen (Ethen) - Wasserstoffabspaltung zu Butadien - Dien-Reaktion mit Ethen zu Cyclohexen - thermische Aromatisierung von cyclischen Verbindungen (Dehydrierung)

3.9 Mechanismen der Pyrolyse von Kunststoffen

Die für die Pyrolyse entscheidenden Parameter sind in erster Linie die Pyrolysetemperatur, die Verweilzeit im Reaktor und der Partialdruck. Betrachtet man die Zersetzungsmechanismen, so wird bei der Pyrolyse organischer Feststoffe in Primärreaktionen, bei denen das Eintragsgut in kürzere Bruchstücke aufgespalten wird, und Sekundärreaktionen, bei denen die so gebildeten flüchtigen Bestandteile weiterreagieren, unterschieden. Diese allgemeinen Aussagen treffen auch für die pyrolytische Zersetzung von Biomasse zu. [52] [54] [55] [56] [57] [58]

Kinetik und Mechanismus der Kunststoffpyrolyse konnten bislang nur bei einfacheren Alkanen näher bestimmt werden. Der von RICE und KOSSIAKOFF [59] [60] vorgeschlagene Mechanismus beschreibt die Pyrolyse von Aliphaten als radikalischen Kettenmechanismus (free-radical-mechanism). Von MURATA und SAITO wurde das Modell des Reaktionsmechanismus weiter entwickelt und auch Bindungsbrüche zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen einbezogen. [61] [62] Eine gute Übersicht über die Mechanismen der Pyrolyse findet sich bei SCHLESSELMANN und SAKAI. [63] [64]

Für die Bildung von aromatischen Strukturen spielen auch Oberflächeneffekte eine signifikante Rolle. So wird durch Stahloberflächen die Aromatenbildung beschleunigt. Aromatische Verbindungen sind gegenüber der Pyrolyse sehr viel inerter als Aliphaten. Sie neigen dazu, unter Wasserstoffabspaltung zu polyzyklischen Aromaten zu kondensieren, aus denen bei weiterer Umsetzung schließlich Koks und Graphit entstehen [65].

3.10 Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse

Organische Verbundpolymere, zu denen Kunststoffe wie auch Biomassen gehören, verhalten sich unter pyrolytischen Bedingungen ähnlich. Dennoch sind markante Unterschiede in Kinetik und Mechanismen bei der Pyrolyse dieser Stoffe zu erkennen. Aus diesem Grund soll abgrenzend zu allgemeinen Aussagen über die Pyrolyse im vorangegangenen Kapitel nun detaillierter auf die Zusammenhänge bei der Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse eingegangen werden.

3.11 Flash-Pyrolyse von Biomasse

Die Flash-Pyrolyse ist ein relativ modernes Verfahren, dessen Grundlagen seit etwa 15 Jahren untersucht werden. In jüngster Zeit sind einige umfassende Übersichten veröffentlicht worden. [66] [67] [68] [87] Die Flash-Pyrolyse stellt eine Sonderform der konventionellen, langsamen Pyrolyse dar. Die Flash-Pyrolyse wird mit dem Ziel der Maximierung der flüssigen Fraktion betrieben. Hierbei kommt es darauf an, die Biomassepartikel sehr schnell aufzuheizen (> 1000°C/s); dabei sollte die Pyrolysetemperatur über 450°C liegen. Die Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte in der heißen Reaktionszone sollte möglichst gering sein (< 1 s) und die Pyrolyse-Öle sollten schnell und wirksam abgeschieden werden. [69] [70] [71] [72]

3.12 Elementare Prozesse der Biomasse-Pyrolyse

Für die Erzeugung von Pyrolyse-Öl aus Biomasse sind einige elementare physikalisch-chemische Prozesse von Bedeutung. Da Biomasse, insbesondere Holz, eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt (ca. $\lambda = 0{,}16$ W/mK), ist für eine hohe Ölausbeute eine hohe Aufheizrate (ca. 1000°C/s) und kleine Korngrößen des Eintragsgutes (< 3 mm) erforderlich. Für die Reaktorauslegung sind besonders die Wärmezufuhr und der Wärmetransport durch die Grenzschicht des Biomasse Partikels, der Transport der Reaktionsprodukte im Partikel und durch die Grenzschicht, sowie der Wärmetransport und erste Reaktionen innerhalb eines Biomasse-Partikels von Bedeutung und beeinflussen das Produktspektrum der Pyrolyse entscheidend. [73] [74]

3.12.1 Transport der Produkte im Reaktor

Von großer Bedeutung ist der Transport der Pyrolyseprodukte im Reaktor. Dort spielt neben der Temperatur die Aufenthaltszeit der kondensierbaren Pyrolyse-Gase und der Permanent-Gase eine wichtige Rolle. Bei zu langen Aufenthaltszeiten der Gase und zu hohen Temperaturen im Reaktor kann es zu unerwünschten Sekundärreaktionen kommen. Diese mindern die Ausbeute an Pyrolyse-Öl. Ein Teil der kondensierbaren Gase kann in diesem Fall zu Permanent-Gasen und Wasser zersetzt werden. Einen großen Einfluss auf das Produktspektrum hat die Gegenwart von Kohle im Reaktor. Kohle hat einen katalytischen Einfluss auf die Bildung und Zusammensetzung des Pyrolyse-Öls. Untersuchungen, bei denen Holzkohle als Wirbelmedium im Wirbelschichtreaktor eingesetzt wurde, zeigen, dass sich der

Gasanteil mehr als verdoppelte. Im Gegenzug sank die Ausbeute an Pyrolyse-Öl um mehr als 30m% und die der Kohle um 40m%. Auch die Zusammensetzung des erzeugten Pyrolyse-Öls wies deutliche Unterschiede zu den herkömmlichen Pyrolyse-Ölen auf. [75]

3.12.2 Kinetik der Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse

Die Zersetzungsreaktionen der Holzkomponenten verlaufen aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien ihrer chemischen Verknüpfungen zwischen und innerhalb der monomeren Grundbausteinen sehr unterschiedlich ab, wie thermogravimetrische Studien in Kombination mit Massenspektrometrie (TG/MS) zum Abbau von Buchenholz zeigen. Ein entsprechendes TG/MS ist in Abbildung 4 gezeigt. [76]

Das thermische Verhalten von Biomasse wird von dem Verhalten seiner Hauptbestandteile Cellulose, Lignin und Hemicellulosen bestimmt. Die Cellulose zersetzt sich sehr schnell zu gasförmigen Produkten, die größtenteils kondensierbar sind. Das Lignin zersetzt sich demgegenüber nur relativ langsam und bildet einen höheren Kohleanteil. Die Hemicellulosen sind thermisch labil und nehmen eine Mittelstellung zwischen der Cellulose und dem Lignin ein. Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Konversion von Lignin stammen zu einem großen Teil aus Russland. Dort ist die Verwertung von Hydrolyselignin, einem Nebenprodukt der Biomasseverzuckerung, durch Pyrolyse intensiv untersucht worden. [77] [78] [79] [80] [81]

Die Zersetzung der Kohlenhydrate beginnt bei etwa 220°C mit der Bildung von Wasser, CO_2, CO, Methanol und Essigsäure. Im Bereich von 320-340°C sind durch den fortschreitenden Abbau der Kohlenhydrate etwa 30m% der Holzsubstanz umgesetzt. Die Peakmaxima von TG/MS Diagrammen zeigen bei 400°C, d.h. bei etwa 70m% Gewichtsverlust das Ende des Kohlenhydratabbaus und den Zenit der Ligninzersetzung an. Eine Übersicht zur Kinetik der Ligninpyrolyse ist in Tabelle 3 dargestellt.

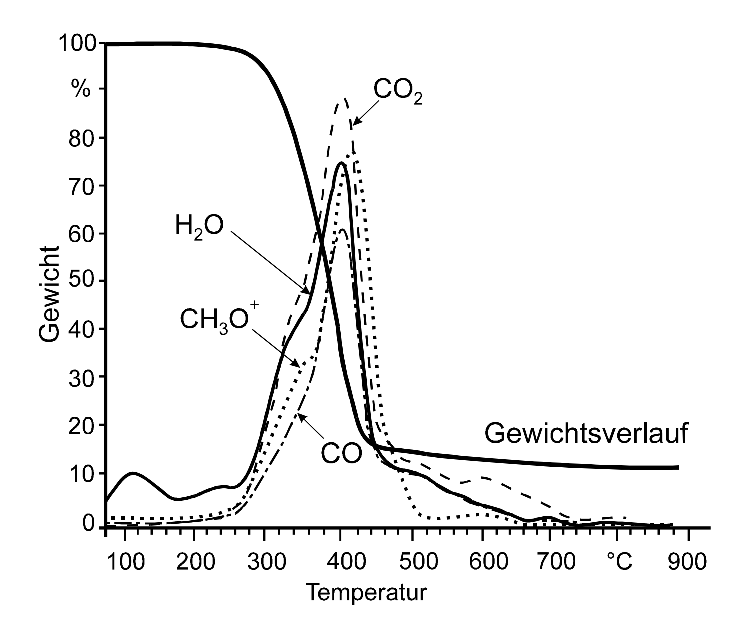


Abbildung 4: Pyrolytischer Abbau von Buchenholz (TG/MS, Heizrate 20°C/min) [82]

Tabelle 3: Übersicht zur Kinetik der Ligninpyrolyse [83]

Temperatur	Reaktion
bis 175 °C	Entzug von Adsorptionswasser führt durch Schrumpfung und Verdichtung zu strukturellen Veränderungen.
175 - 250 °C	Spaltung von β-Aryl-Alkyl-Ethern führt zur Abtrennung randständiger Struktureinheiten; die intramolekulare Dehydratation schreitet fort.
250 - 300 °C	Seitenketten mit α-Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppen werden zwischen α- und β-C-Atomen gesprengt.
300 - 330 °C	Seitenketten ohne reaktive Gruppen werden sowohl zwischen α- und β-C-Atomen als auch direkt am aromatischen Ring abgespalten.
325 - 330 °C	Die Spaltung von C-C-Bindungen beginnt; Kondensation und Polymerisation der Spaltprodukte setzt ein.
330 - 400 °C	Die Hauptphase des pyrolytischen Abbaus ist erreicht, Demethoxylierung setzt ein und Phenylpropan-Einheiten werden weiter abgebaut; durch Radikalverknüpfungen bilden sich die Hauptbestandteile des Pyrolysats.
ab 400 °C	Die Abbaurate geht auf einen konstanten Wert zurück; stabile Strukturen bilden sich aus.
ab 600 °C	Der Rückstand verkohlt und flüchtige Produkte werden weiter thermisch zersetzt.

Bei der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse werden die Ausbeuten der Hauptprodukte Öl, Kohle und Gas primär von der Pyrolysetemperatur beeinflusst. Abbildung 5 zeigt ein vereinfachtes kinetisches Schema, welches die wesentlichen Reaktionswege aufzeigt.

Biomasse $\xrightarrow{k_1}$ Kohle + CO_2 + H_2O

Biomasse $\xrightarrow{k_2}$ Flüssigkeit $\xrightarrow{k_4}$ Gase (CO + H_2 + CH_4)

Biomasse $\xrightarrow{k_3}$ Gase (CO, H_2, CH_4 etc.)

Aktivierungsenergien: $E_1 < E_2 < E_3$ (k_4 sehr langsam bei Temperaturen < 650 °C)

Abbildung 5: Kinetisches Schema (vereinfacht) der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse [84]

Demnach bestehen prinzipiell drei parallele Reaktionsalternativen mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 und k_3. Die Aktivierungsenergien steigen in der Reihenfolge E_1 bis E_3 (also $E_1 < E_2 < E_3$):

- Reaktion 1 (k_1) dominiert bei niedrigen Temperaturen, die der konventionellen Pyrolyse entspricht; hierbei entstehen vor allem Holzkohle, Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser.
- Bei höheren Temperaturen überwiegt Reaktion 2 (k_2), die hauptsächlich zur Bildung flüssiger Produkte führt. Dies ist der Bereich der Flash-Pyrolyse; sie ist die bevorzugte Reaktion für die Erzeugung von flüssigen Energieträgern und Chemierohstoffen. Durch weitergehende, sekundäre Crackreaktionen der dabei entstehenden flüssigen Produkte (k_4) können danach Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2) und Methan (CH_4) entstehen.
- Bei noch höheren Temperaturen findet Reaktion 3 (k_3) statt; hier wird die Biomasse vorwiegend zu Gasen konvertiert.

Trotz aller Anstrengungen und Modellentwicklungen auf dem Gebiet der Reaktionskinetik lassen sich durch eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten keine genauen Vorhersagen über das zu erwartende Produktspektrum bei der Pyrolyse von Biomasse machen. [85] [86] Dies hat hauptsächlich zwei Gründe. Der erste Faktor ist die starke Reaktivität der flüchtigen, kondensierbaren Produkte, sie können bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Kohlepartikel katalytisch weiter aufgespalten werden. Der zweite limitierende Faktor ist die niedrige thermische Leitfähigkeit von Biomasse, wodurch eine isothermale Pyrolyse verhindert wird. Die Aufheizrate entspricht praktisch der Reaktionsrate. Es existiert also, mit Ausnahme sehr kleiner Partikel, im Pyrolysegut ein zeitabhängiger

Temperaturgradient. Das Produktspektrum der pyrolytischen Zersetzung spiegelt quasi das Integral der verschiedenen Reaktion (k_1 bis k_4) wieder.

Aus diesem Grund unterscheidet man grundsätzlich zwei Pyrolysetechnologien, die langsame Pyrolyse und die schnelle Pyrolyse (Flash-Pyrolyse). Die Unterschiede ergeben sich aus der Reaktortemperatur, welche die Aufheizrate beeinflusst, der Verweilzeit im Reaktionsraum, der Wärmeübertragung, der Temperaturverteilung innerhalb des Biomassepartikels (abhängig von der Partikelgröße), der Aufheizgeschwindigkeit und der daraus folgenden Unterschiede in der Produktverteilung. Für die Bereitstellung von Pyrolyse-Ölen hat derzeit praktisch nur die Flash-Pyrolyse Bedeutung. Die Verflüssigung von Biomasse kann auch unter einem hohen Wasserstoffdruck in Gegenwart von Katalysatoren realisiert werden; man spricht dann von einer Druckverflüssigung. Diese Möglichkeit der Verflüssigung von Biomasse wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beachtet.

3.12.3 Mechanismen der Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse

Beschreibungen der Mechanismen, die bei der Pyrolyse von Biomasse (speziell bei Holz) eine Rolle spielen, finden sich bei zahlreichen Autoren. Eine detaillierte Übersicht der verschiedenen Pyrolysetechniken, Mechanismen und moderne Verfahren findet sich bei MEIER. [87]

An dieser Stelle soll eine Zusammenfassung der Forschungsergebnisse der letzten Jahre aufgeführt werden. Ein stark vereinfachtes Modell über die Reaktionen bei der Pyrolyse eines Holzpartikels gibt Abbildung 6 wieder, es zeigt deutlich die Entstehung der drei Hauptprodukte Öl, Kohle und Gas. Ein detaillierteres Modell, als das in der Abbildung 6 dargestellte beschreibt DIEBOLD [88] [89], es berücksichtigt die Einflussparameter: Verweilzeit im Reaktor, Druck und die Pyrolysetemperatur. Bei der Erwärmung des Holzpartikels oberhalb von 200°C entstehen Kohle, Aerosol und Gas. Ein Großteil dieses Aerosol-Gas-Gemisches ist kondensierbar und bildet die Pyrolyse-Ölfraktion. An die primäre Zersetzung des Holzpartikels schließen sich Sekundärreaktionen an, die jedoch anderen Mechanismen als bei der Pyrolyse von Kunststoff unterliegen. Auf diese soll im Verlauf dieses Kapitels näher eingegangen werden. Exemplarisch ist in Abbildung 6 der pyrolytische Abbau von Laubholz gezeigt.

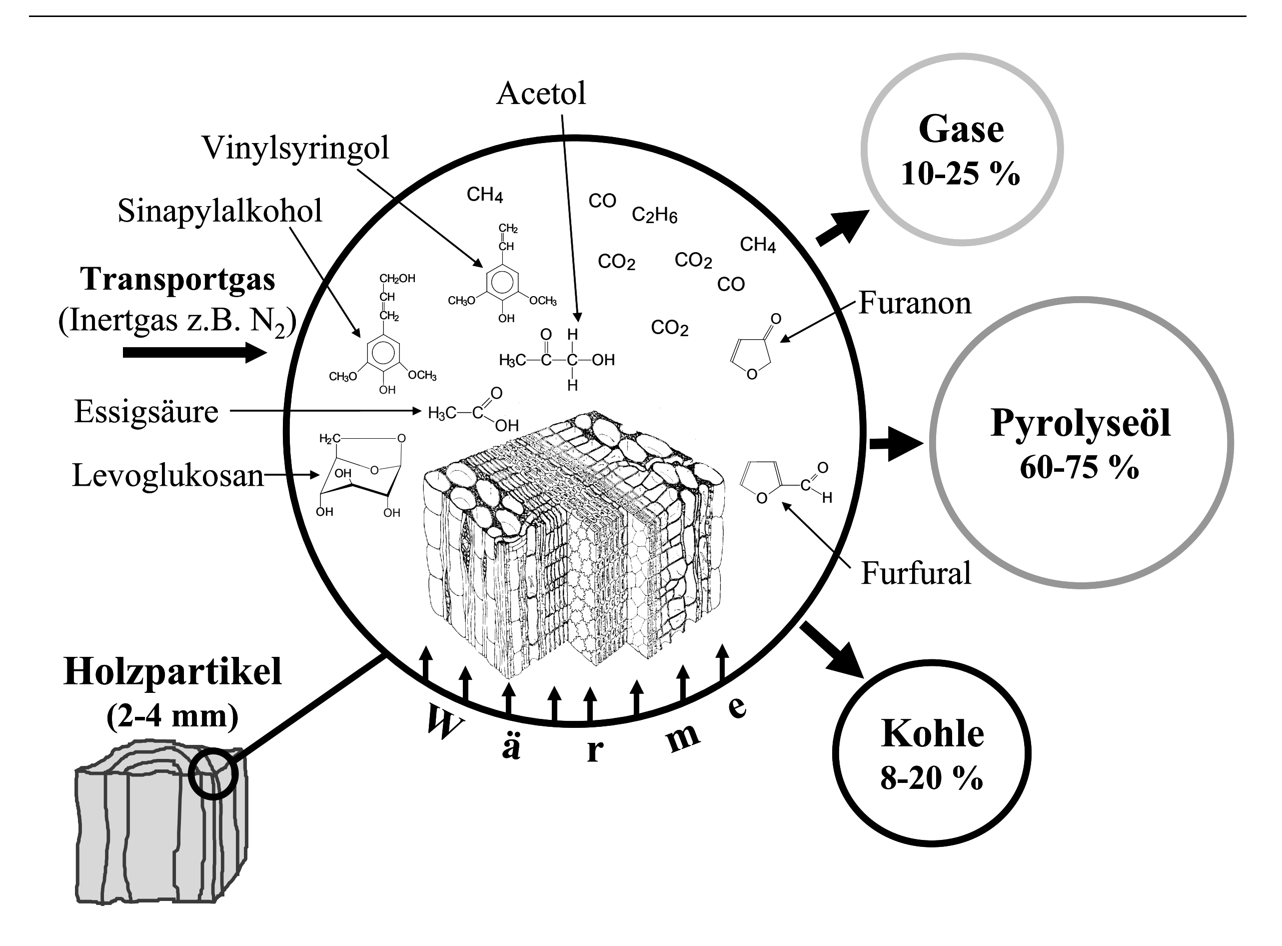


Abbildung 6: Vereinfachtes Reaktionsmodell der Holzpyrolyse

Bislang existiert noch kein einheitliches Bild über die Zersetzungsmechanismen der einzelnen Holzbestandteile. [90] [91] Die meisten Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit dem thermischen Abbau der Cellulose, da sie mengenmäßig den größten Anteil an der Holzmasse ausmacht und chemisch nicht so komplex aufgebaut ist wie die übrigen Komponenten des Holzes. [92] Im Temperaturbereich von 150-190°C erfolgt eine Abnahme des Polymerisationsgrades durch Spaltung der glukosidischen Bindungen zwischen den Glukoseeinheiten der Cellulose. Die Spaltungsrate korreliert mit der Menge der gebildeten Gase CO und CO_2, die durch Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen entstehen. Für den weiteren Abbau des Depolymerisierungsprodukts der Cellulose, welches auch als "aktivierte Cellulose" bezeichnet wird, existieren zwei verschiedene Reaktionswege. Sie laufen parallel ab und können durch eine Vielzahl von Parametern wie z.B. Aufheizrate, Temperatur, Aschegehalt usw. beeinflusst werden.

Der erste Reaktionsweg ist die Transglycosylierung. Sie ist in Abbildung 7 dargestellt und führt durch intramolekulare Substitution der glycosidischen Bindung durch eine der freien Hydroxylgruppen zur Abspaltung von Wasser und somit zur Bildung von monomeren und

oligomeren Anhydrozuckern (z.B. Lävoglukosan, Cellobiosan). [93] Diese können wiederum zusätzlich Wasser abspalten; dies führt dann letztlich zur Teer- und Kohlebildung.

Abbildung 7: Dissoziationsmechanismen von Cellulose [94]

Der zweite Reaktionsweg ist die Cyclo- und Aldol-Reversion. Sie verursacht eine Ringspaltung und führt zur Bildung von niedermolekularen Bruchstücken wie u.a. Acetaldehyd, Acetol, Hydroxyacetaldehyd, Ethandiol, Furfural, Furanon. Eine übersichtliche Darstellung der eben beschriebenen Mechanismen findet sich bei BOON und ist in Abbildung 8 gezeigt. Es werden dort für Cellulose drei Dissoziationsmechanismen unterschieden. Die intramolekulare Transglycosylierung (A) führt überwiegend zur Bildung von Lävoglukosan (I), Weg (B) ergibt durch Ringspaltung zwischen C-1 und O-5 Hydroxyacetaldehyd (II) und zwei Hydroxyvinylverbindungen. Mechanismus (C) ist bislang nur bei derivatisierter Cellulose beobachtet worden und führt zu konjugierten Verbindungen vom Furantyp.

Abbildung 8: Dissoziationsmechanismen der Cellulose (Transglycosylierung (A), 2+2+2 Cycloreversion (B), E_i-Eliminierung (C)) [95]

Das Lignin mit seiner dreidimensionalen Struktur und der Vielzahl von Bindungstypen ist durch wesentlich komplexere pyrolytische Abbaumechanismen gekennzeichnet, die sich bisher nicht eindeutig bestimmen lassen. Beispielsweise ergibt allein die Pyrolyse eines Lignin-Trimers 42 unterschiedliche Komponenten. Abbildung 9 zeigt deshalb exemplarisch fünf thermische Spaltprodukte eines typischen Lignin-Dimers. Bei der pyrolytischen Zersetzung des Lignins werden überwiegend phenolische Spaltprodukte mit unterschiedlichen Konformationen der Seitenketten erzeugt. [83]

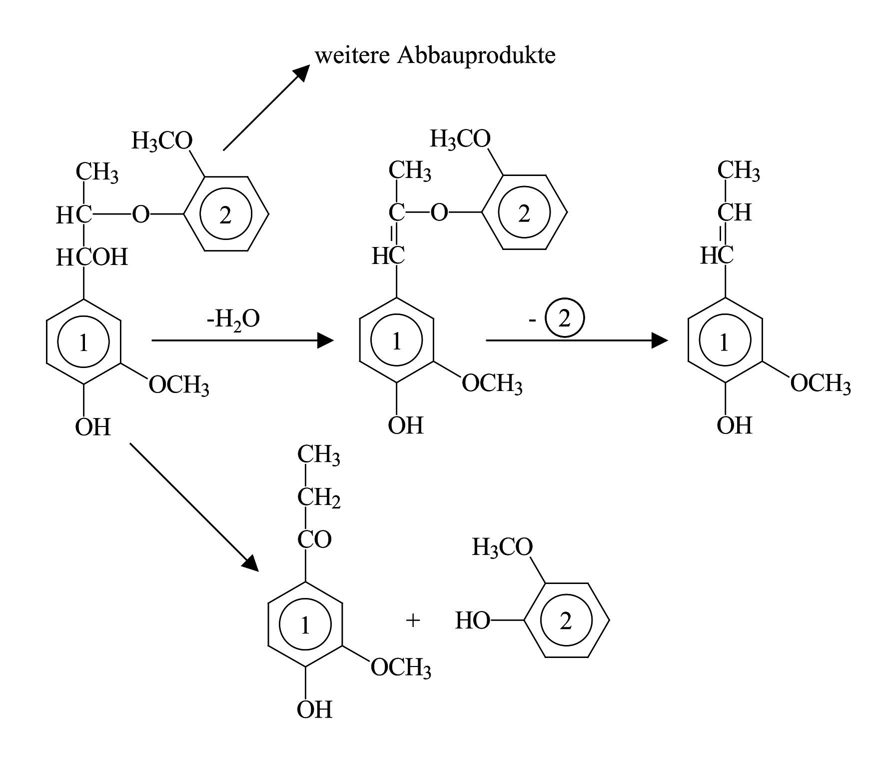


Abbildung 9: Typische thermische Ligninspaltprodukte [87]

Die Bildung radikalischer Zwischenstufen bei der thermischen Konversion von Biomasse wird, im Gegensatz zur mechanistischen Beschreibung der Pyrolyse von Kunststoffen, nicht mehr propagiert. [96] [97] [98]

3.13 Produkte der Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse

Grundsätzlich fallen bei der Pyrolyse von Biomasse vier verschiedene Fraktionen an: (1) eine organische Flüssigkeit, bestehend aus einer Vielzahl von überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen. Entsprechend der Viskosität der Flüssigkeit spricht man von Pyrolyse-Öl (niedrigviskos) oder Teer (hochviskos), (2) Wasser, welches sich in Abhängigkeit von der Dichte, Viskosität und Polarität der organischen Phase mit dieser mischt oder abtrennt, (3) Gas, welches überwiegend aus CO_2, CO und Methan besteht und (4) Holzkohle zusammen mit Ascheanteilen. Ein einfaches Schema ist in Abbildung 10 gezeigt. In Abhängigkeit der gewählten Pyrolysebedingungen kann der Anteil der jeweiligen Fraktionen variiert werden. Im Vordergrund steht bei der Flash-Pyrolyse das Pyrolyse-Öl, welches im Allgemeinen als einphasige Flüssigkeit gemeinsam mit Wasser (ca. 20-40m%) anfällt. Durch Flash-Pyrolyse-Verfahren, mit hoher Aufheizrate und geringer Verweilzeit kann aus dem eingesetzten Holz eine Flüssigkeit (einschließlich Wasser) mit einer Ausbeute von ca. 50-70m% erhalten werden.

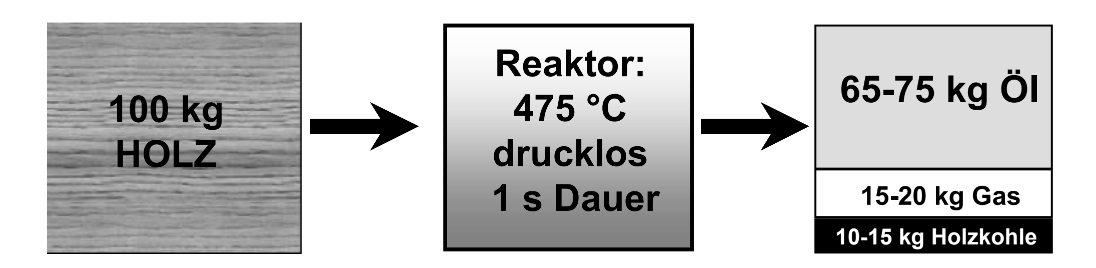


Abbildung 10: Einfaches Ausbeuteschema der Holzpyrolyse

3.14 Charakterisierung von Pyrolyse-Ölen

Pyrolyse-Öle, die bei der Flash-Pyrolyse entstehen, sind niedrigviskose Flüssigkeiten und von einer dunkelroten bis dunkelbraunen Farbe. Sie können einen hohen Wasseranteil enthalten, welches einerseits aus dem Feuchtegehalt des Eintragsgutes stammt und andererseits durch die Spaltungsreaktionen gebildet wird. Zum überwiegendem Teil bestehen die Öle aus einer Mischung von Alkoholen, Furanen, Aldehyden, Phenolen, organischen Säuren sowie oligomeren Kohlenhydrat- und Ligninprodukten. Sie bestehen demnach aus mehreren hundert Einzelkomponenten mit folgenden funktionellen Gruppen: organische Säuregruppen, Aldehydgruppen , Ester-, Acetal- und Halbacetalgruppen, alkoholischen Gruppen, Olefinen, Aromaten und Phenole. Die Zusammensetzung ist eine Funktion von Einsatzmaterial, Pyrolyseverfahren, Abscheidungssystem und Lagerbedingungen.

Pyrolyse-Öle sind im Gegensatz zu Mineralölen nur zu einem begrenzten Anteil mit Kohlenwasserstoffen mischbar; sie lassen sich mit niedrigen Alkoholen unbegrenzt, mit Wasser jedoch nur eingeschränkt mischen. Beträgt der Wasseranteil über 45m%, tritt Phasentrennung ein und es fällt ein teerartiges Produkt aus, das dem hochmolekularen, ligninstämmigen Anteil entspricht. Dieses Produkt wird als Pyrolyselignin bezeichnet, seine Charakterisierung ist Gegenstand neuer Publikationen. [99] [100] Der wasserlösliche Teil der Öle stammt überwiegend aus den thermischen Abbauprodukten der Cellulose und Hemicellulosen und kleineren wasserlöslichen Ligninabbauprodukten. Tabelle 4 zeigt wichtige physikalisch-chemischen Eigenschaften von typischen Pyrolyse-Ölen. Zum Vergleich sind Daten von leichtem und schwerem Heizöl ebenfalls aufgeführt. [101]

Tabelle 4: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Flash-Pyrolyse-Ölen und Erdölprodukten

		Pyrolyseöl	leichtes Heizöl	schweres Heizöl
Wassergehalt	[m%]	15 - 30	0,025	max. 7
pH	[-]	2,0 - 3,5	-	-
Dichte	[g/cm³]	1,1 - 1,3	0,89	0,9 - 1,02
Viskosität	[cSt, 50°C]	13 - 80	6	140 - 380
Heizwert (H_u)	[MJ/kg]	16 - 19	40	40
Aschegehalt	[m%]	0,01 - 0,20	0,01	0,1
Fammpunkt	[°C]	45 - 100	70	100
Kohlenstoff-Rückstand (nach Conradson, CCR)	[m%]	14 - 23	0,2	-
Kohlenstoffanteil	[m%]	32 - 49	90	90
Wasserstoffanteil	[m%]	6 - 8	10	10
Sauerstoffanteil	[m%]	44 - 60	0,01	0.01
Schwefelanteil	[m%]	0,0 - 0,6	0,18	1
Feststoffanteil	[m%]	0,01 - 1	0	0
Natrium-, Kaliumanteil	[ppm]	5 - 500	-	-
Kalziumanteil	[ppm]	4-50	-	-
Magnesiumanteil	[ppm]	3-12	-	-
Gießpunkt	[°C]	-9--36	-15	min. 15

Der pH-Wert der Öle liegt im Bereich um pH 2-3. Dies liegt an den bei der Pyrolyse entstehenden organischen Säuren (u.a. Ameisensäure und Essigsäure), die vom thermischen Abbau der Hemicellulosen und des Lignins stammen. Bei der Ölverwendung muss demzufolge auf eine entsprechende Säurebeständigkeit der mit dem Pyrolyse-Öl in Berührung kommenden Werkstoffe Rücksicht genommen werden. Der Heizwert von Pyrolyse-Öl ergibt sich aus den elementaranalytischen Daten. Er beträgt ca. 42% des Heizwertes fossiler flüssiger Energieträger.

Die Viskositäten der Pyrolyse-Öle können stark variieren und hängen stark mit dem jeweiligen Wassergehalt, dem Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen sowie der Lagerdauer zusammen. Die Öle unterliegen bei mehrmonatiger Lagerung aufgrund der reaktiven Komponenten Kondensationsreaktionen, welche die Viskosität steigern können. Diese Effekte können jedoch durch geringe Zugaben von Alkoholen stark eingeschränkt werden. [102]

Pyrolyse-Öle haben einen charakteristischen, leicht stechenden Geruch, der an geräucherte Nahrungsmittel erinnert. Haut- und Augenkontakt sollte unbedingt vermieden werden.

Genaue repräsentative toxikologische Untersuchungen stehen jedoch noch aus. Im Allgemeinen sind Pyrolyse-Öle toxikologisch ähnlich wie Holzrauch oder andere Holzdestillate einzuordnen. [103]

3.15 Aufbereitung von Pyrolyse-Öl

Je nach dem angestrebten Verwendungszweck der Pyrolyse-Öle sind mehr oder weniger aufwendige Veredelungsschritte notwendig. Hierbei kann zwischen physikalischen und chemischen Aufbereitungsmethoden unterschieden werden. [104]

3.15.1 Physikalische Methoden

Für den Einsatz von Pyrolyse-Ölen in Dieselmotoren müssen die Öle bestimmten Spezifikationen der Motorenhersteller genügen, damit ein problemloser Einsatz und lange Motorenstandzeiten gewährleistet werden. Hierzu zählen vor allem der Partikelgehalt und die Partikelgrößenverteilung sowie die Viskosität. Partikel wie z.B. Sandstaub (aus der Wirbelschicht) sowie Kohle- und Aschepartikel gelangen mit dem Pyrolyse-Gasstrom in das Öl. Die einfachste Möglichkeit, solche Verunreinigungen zu vermeiden, ist die Verwendung von Multizyklonsystemen mit einem großen Abscheidebereich bis zu 10 µm direkt im heißen Gastrom. Eine Abscheidung derartiger Partikel kann auch mit Heißgasfiltern, die direkt in den von der Pyrolyseanlage kommenden Gastrom integriert werden, realisiert werden. Allerdings ist bei ihnen mit Verlusten an Ölausbeute zu rechnen, da der sich bildende Filterkuchen die Pyrolyseprodukte zu Gas und Wasser weitercrackt. Zusätzlich oder alternativ ist auch eine Kaltfiltration der Öle nach deren Kondensation möglich. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einigen der hergestellten Pyrolyse-Öle durchgeführt und wird an späterer Stelle beschrieben. Die Viskosität der Pyrolyse-Öle lässt sich sehr einfach durch Zugabe von Wasser oder niedrigen Alkoholen verringern. Allerdings kann sich dadurch der Flammpunkt reduzieren. [105]

3.15.2 Chemische Methoden

Zu den chemischen Methoden zählt die Erhöhung des H/C-Verhältnisses durch Absättigung von Doppelbindungen mit Wasserstoff (Hydrierung) sowie durch Hydro-Deoxygenierung. Daneben ist auch ein Einsatz von Katalysatoren möglich. Bei der Hydrierung soll allein durch die Absättigung reaktiver Doppelbindungen die Stabilität der Pyrolyse-Öle erhöht werden; dies könnte beispielsweise eine Verbesserung der Lagerstabilität bewirken. Hydrierverfahren, die unter relativ milden Reaktionsbedingungen angewandt werden, (40-80°C, 1-5 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren) werden derzeit erprobt. [87]

Bei der hydrierenden Spaltung (Hydrocracking beziehungsweise Hydro-Deoxygenierung) werden bei Anwesenheit von Wasserstoff langkettige Pyrolyse-Öl Komponenten aufgespalten und die entstehenden freien Bindungen mit Wasserstoff abgesättigt; auch wird dadurch der Sauerstoffanteil im Öl reduziert. Diese hydrierende Spaltung wurde bereits im Pilotmaßstab erfolgreich mit dem Combi-Cracking Prozess der *VEBA-Öl* (VCC-Prozess) realisiert. Aufgrund des hohen Wasserstoffverbrauchs sind die Kosten jedoch sehr hoch. Auch lag der Sauerstoffgehalt des Produktes unter 0,5m%. Durch den hohen Sauerstoffanteil der Einsatzöle wurde viel Reaktionswasser gebildet. [106]

Neben dem Einsatz von katalytisch aktiviertem Wasserstoff ist durch oberflächenaktive Katalysatoren auch die Entfernung von Sauerstoff möglich. Hierzu zählen vor allem Zeolithe und andere anorganische Mineralien. Diese Katalysatoren werden entweder in den Pyrolysereaktor oder direkt in den Heißgasstrom eingebracht. Dadurch kann der Sauerstoff der Pyrolyse-Öle in Form von Kohlenstoffdioxid entfernt werden. Der damit ebenfalls verbundene Verlust an Kohlenstoff führt zur Bildung von freien und kondensierten Aromaten. [107]

Pyrolyse-Öle lassen sich kaum destillieren, weil sie thermisch labil sind und zu Kondensationsreaktionen neigen. Ebenso sollten die Lagerungstemperaturen 30°C nicht überschreiten, um die Stabilität der Öle nicht unnötig negativ zu beeinflussen. [102]

3.16 Verwendung von Pyrolyse-Öl

Eine Übersicht über die möglichen Verwertungslinien von Pyrolyse-Öl zeigt Abbildung 11. Es kann generell zwischen einer thermischen beziehungsweise energetischen und einer chemischen beziehungsweise stofflichen Nutzung unterschieden werden.

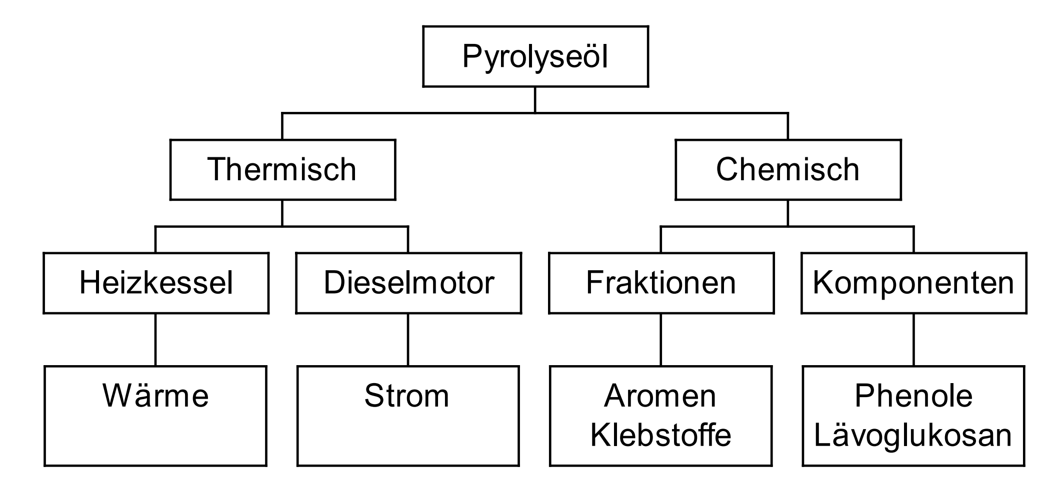


Abbildung 11: Verwendungsalternativen für Pyrolyse-Öl aus Biomasse

3.16.1 Thermische (energetische) Nutzung

Eine thermische beziehungsweise energetische Verwertung von Pyrolyse-Ölen ist durch eine Reihe unterschiedlicher Techniken und Verfahren möglich. Diese werden im Folgenden kurz dargestellt.

3.16.1.1 Einsatz in Heizkesseln

Die Qualität der Pyrolyse-Öle ist in etwa mit der von schwerem Heizöl vergleichbar; aufgrund des relativ hohen Wasseranteils zünden sie jedoch später als ein Mineralöl mit vergleichbaren verbrennungstechnischen Eigenschaften. Sie können aber grundsätzlich annähernd wie schwere Heizöle verbrannt werden, wenn geeignete Düsensysteme und Verbrennungsparameter gewählt werden. [108] [109] [110]

Als wichtigstes Einsatzkriterium wird die Viskosität des Öls angesehen, da sie die Atomisierung und damit auch die Tröpfchengröße beeinflusst. Vorteilhaft für die Verbrennung von Pyrolyse-Öl ist eine mit fossilen Energieträgern auf 600-800°C vorgeheizte Verbrennungskammer. Als problematisch hat sich dabei die Azidität und thermische Labilität

von Pyrolyse-Ölen herausgestellt. Die Azidität beeinträchtigt auch die Langzeitstabilität. Es wurden bei der Verbrennung erhöhte Stickstoffoxid- (NO_x) und Kohlenstoffmonoxid- (CO) Gehalte festgestellt. [111] [112] [113] [114]

3.16.1.2 Einsatz in Dieselmotoren

Der direkte Einsatz von Pyrolyse-Ölen in stationären Dieselmotoren zur Stromerzeugung ist möglich. [115] So konnten in einem Blockheizkraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 250 kW_{el} und einer Drehzahl von 750 U/min drei von sechs Zylindern einige Stunden mit Pyrolyse-Öl betrieben werden. [116] Da Pyrolyse-Öle jedoch nicht von alleine zünden, muss das An- und Herunterfahren des Motors mit konventionellem Dieseltreibstoff erfolgen. Sobald der Motor erwärmt ist, kann aber mit der Zuspeisung von Pyrolyse-Öl begonnen werden. Folglich sind damit um 95% konventionellen Dieseltreibstoffs substituierbar. Der volumetrische Verbrauch der Pyrolyse-Öle liegt allerdings doppelt so hoch wie der von Diesel, da der Brennwert nur halb so groß ist. Wie bei der direkten Verbrennung sind auch beim Einsatz des Pyrolyse-Öls im Dieselmotors erhöhte NO_x- und CO-Werte gemessen worden. Ein weiterer negativer Punkt ist die fehlenden Schmiereigenschaft des Pyrolyse-Öls. [117]

3.16.1.3 Einsatz in Gasturbinen

Pyrolyse-Öl kann grundsätzlich auch in Gasturbinen eingesetzt werden. Bei den vorliegenden Versuchen wurde jedoch deutlich, dass ein erhöhter Feinkohle- und Ascheanteil im Pyrolyse-Öl bei der Nutzung problematisch ist und die Standzeiten der Turbine signifikant herabsetzt. Die Größe der noch im Öl verbliebenen Partikel sollte deshalb nach gegenwärtigem Kenntnisstand unter 40 µm sein. [118]

3.16.2 Chemische (stoffliche) Nutzung

Neben dem Einsatz als Energieträger kann Pyrolyse-Öl auch als Chemierohstoff bzw. als Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe stofflicher Nutzungsalternativen eingesetzt werden. [119] [120] Nachfolgend werden exemplarisch wesentliche Optionen knapp dargestellt.

3.16.2.1 Einsatz nach Fraktionierung

Durch den Zusatz von Wasser kann Pyrolyse-Öl in eine wässrige und eine organische Phase getrennt werden. Die wasserlösliche Phase kann zur Herstellung von Flüssigrauch ("liquid

smoke") verwendet werden; er dient der Konservierung sowie Geschmacks- und Farbgebung bei der Behandlung von Fleisch- und Wurstwaren. Das aufwendige und gesundheitlich nicht unbedenkliche Räuchern wird so ersetzt. Eine weitere Verwertungsmöglichkeiten beruht auf der Isolierung von Lävoglukosan, der monomeren Einheit der Cellulose und dem Hauptprodukt der Cellulosepyrolyse. Lävoglukosan kann z.B. als chirales Synthon verwendet werden, um stereoselektive Synthesen durchzuführen. [121] Andere Applikationen beruhen auf der Verwendung als Tenside, biologisch abbaubarer Polymere und Harze. Aus den Pyrolyse-Ölen können auch neutrale und phenolische Komponenten fraktioniert werden, die sich als Phenolharze zur Formulierung von Leimen in der Holzwerkstoffindustrie einsetzen lassen. [122] [123] [124] 125]

3.16.2.2 Einsatz ohne Fraktionierung

Unverändertes Pyrolyse-Öl kann Phenol und Formaldehyd als Bindemittel für Spanplatten ersetzen; der Substituierungsgrad von Phenol beträgt 30-40m% und von Formaldehyd 24-30m%. [126]

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung des Gesamtöls ist die chemische Umsetzung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Ammoniak oder Harnstoff zu einem Depotdüngemittel mit verzögerter Stickstofffreisetzung. Die vielen funktionellen Gruppen im Pyrolyse-Öl reagieren dabei mit dem Stickstoff zu einem höhermolekularen Feststoff mit organisch gebundenem Stickstoff, der im Boden langsam zu Nitrat mineralisiert werden kann. [127] [128]

Auch die Umsetzung von Pyrolyse-Öl mit Kalk ist untersucht worden. Kalk und Wasser werden dabei zunächst zu Kalziumhydroxid umgesetzt, das dann mit Zuckern, Säuren und Phenolen des Öles reagiert. Durch Zugabe von Luft werden weitere Carbonylgruppen zu reaktiven Carboxylverbindungen oxidiert. [129] [130] Das Endprodukt BioLime^{TM} ist im Abgasstrom von Kohleverbrennungsanlagen zur Emissionsreduktion erfolgreich getestet worden. NO wurde um ca. 56%, NO_2 um bis zu 75% und SO_2 um etwa 95% reduziert.

Neue Untersuchungen belegen erste Erfolge der Verwendung von Pyrolyse-Öl als Holzschutzmittel. [131]

3.17 Verwendung von Pyrolysekoks (Holzkohle)

Das bei der Flash-Pyrolyse von Biomasse anfallende Nebenprodukt ist Holzkohle oder auch Pyrolysekoks genannt. Diese kann aus dem Prozess ausgeschleust werden und anderweitig Verwendung finden, z.B. als Grillkohle oder nach entsprechender Aktivierung als Aktivkohle für Filtersysteme als Adsorptionsmittel. Die Herstellung von Aktivkohle durch Vakuum-Pyrolyse von Nadelholzrinde ist in der Literatur beschrieben. [132] [133] [134] Die entstehende Holzkohle kann auch wie in Abbildung 12 dargestellt für die Prozesseigene Wärmeerzeugung bereitgestellt werden. In einigen Flash-Pyrolyse Pilotanlagen wird dies bereits so praktiziert. [135] [136]

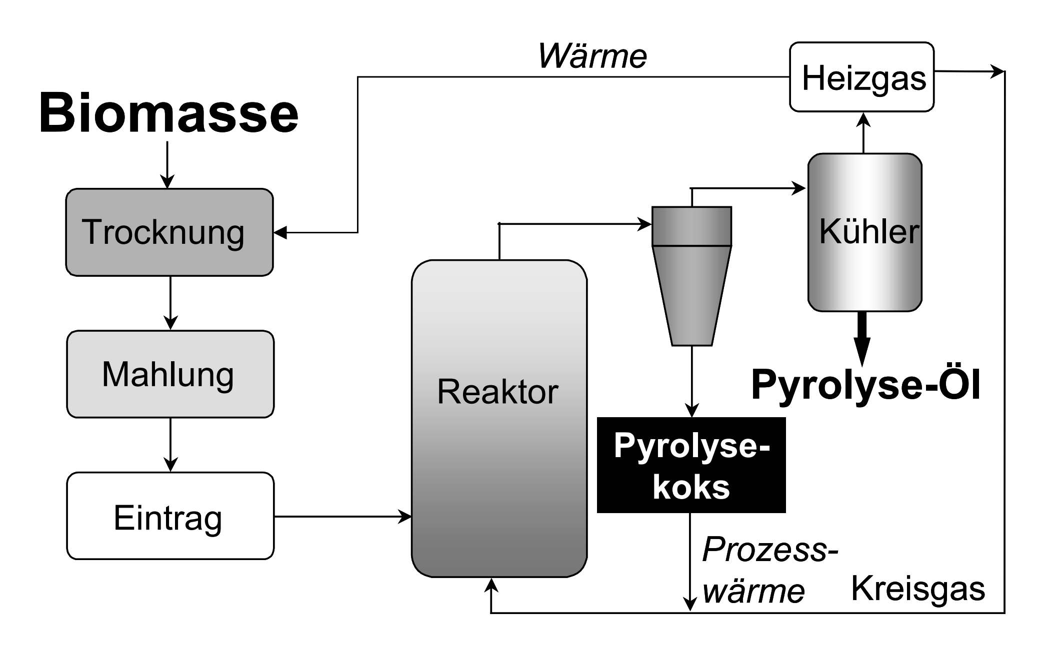


Abbildung 12: Allgemeines Verfahrensschema der Flash-Pyrolyse

3.18 Verwendung von Pyrolysegas

Pyrolysegase der Pyrolyse von Holz entsprechen üblicherweise der in Tabelle 5 gezeigten Zusammensetzung. Pyrolysegas kann neben der Verwendung als inertes Wirbelgas im Prozess als niederkaloriges Heizgas zur Trocknung des Eintragsgutes in einer entsprechenden Trocknungsanlage verbrannt werden.

Tabelle 5: Typische Zusammensetzung eines Buchenholz-Pyrolyse-Gases [137]

Kategorie	Σ-C_x [m%]	Gas	Formel	[m%]
Wasserstoff		Wasserstoff	H_2	0,34
C_1-Gase	95,28	Methan	CH_4	6,47
		Kohlenmonoxid	CO	41,39
		Kohlendioxid	CO_2	47,41
C_2-Gase	2,54	Ethen	C_2H_4	1,26
		Ethan	C_2H_6	1,26
		Ethin	C_2H_2	0,02
C_3-Gase	1,33	Propan	C_3H_8	0,41
		Propen	C_3H_6	0,92
C_4-Gase	0,51	n-Butan	C_4H_{10}	0,03
		iso-Butan	C_4H_{10}	0,06
		cis-Buten	C_4H_8	0,12
		trans-Buten	C_4H_8	0,10
		iso-Buten	C_4H_8	0,19

3.19 Historische Entwicklung der Pyrolyse von Holz

Die älteste Art der Pyrolyse von Holz, die Holzdestillation oder auch Holzverkohlung genannt, ist die Zersetzung von Holz durch trockenes Erhitzen unter Luftabschluss. In früheren Zeiten wurde dies in einfachen, abgedeckten Meilern durchgeführt, das Endprodukt war überwiegend Holzkohle. Heute wird das Verfahren großtechnisch in Retorten und Rohröfen betrieben. Dabei anfallende Produkte sind: Holzkohle, Holzteer (dunkle, ölige Substanz, Verwendung unter anderem als Holzschutzmittel), Essigsäure, Wasser, Holzgeist (ein Gemisch aus Methanol, Aceton, Essigsäuremethylester und anderen Abbauprodukten), Holzgase (ein Gemisch aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff und Ethylen), und Holzöl (ein terpentinähnliches Destillationsprodukt), welches als Lacklösungsmittel Verwendung findet. Die Holzdestillation war bis zum ersten Weltkrieg die Hauptquelle für Methanol und Essigsäure, sowie für die daraus hergestellten Verbindungen

Formaldehyd und Aceton. Zur Holzkohlegewinnung werden langsame Pyrolyseprozesse mit langen Aufheizraten und langen Verweilzeiten eingesetzt. Unter diesen Bedingungen werden Holzkohleausbeuten von 35m% und Ölausbeuten (einschließlich Wasser) um 40m% erhalten. [138]

Die Ölkrise der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts gab den Innovationsschub für neue Entwicklungen. Aus Krisen kann man neue Erkenntnisse gewinnen. Diese alte Weisheit führte auch zu dem heutigen Entwicklungsstand der Flash-Pyrolyse. Auslöser intensiver Forschungsarbeiten zu Beginn der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts in Kanada und USA waren die beiden vorangegangenen Ölkrisen und die sich anbahnende Verknappung fossiler Ressourcen. Ziel war es deshalb, Verfahren zur Umwandlung nachwachsender, lignocellulosehaltiger Biomasse in flüssige Energieträger zu entwickeln.

Als Alternativen kamen Hochdruckverfahren, wie sie sich bei der Kohleverflüssigung bewährt haben, oder drucklose Prozesse, wie die Pyrolyse, in Frage. Es zeigte sich bald, dass die Hochdruckverfahren aufgrund des technischen Aufwandes und des hohen Wasserstoffverbrauchs wenig Aussicht auf Wirtschaftlichkeit hatten. Anders sieht es bei der Pyrolyse aus, die technisch relativ einfach durchzuführen ist. Durch grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen konnten sowohl die Ausbeute als auch die Qualität der flüssigen Produkte erhöht werden.

Die wichtigste Erkenntnis der ersten Jahre war, dass die Aufheizgeschwindigkeit eines Holzpartikels hoch und die Aufenthaltszeit der Produkte in der heißen Reaktionszone gering sein müssen, um hohe Ausbeuten an flüssigen Produkten (Pyrolyse-Öl oder Bio-Öl) zu erhalten. Die Abbildung 13 verdeutlicht dies anschaulich. Ziel der Flash-Pyrolyse ist es, sich im Gasaufenthaltszeitraum bis zu 1 s und zwischen einem Temperaturniveau von 400-750°C zu bewegen, um ein Maximum an Pyrolyse-Öl zu erhalten. Die Wärmezufuhr muß dabei $>10^6$-10^5 W/m² betragen. Die ersten zwei Balken der unteren Reihe in der Abbildung 13 entsprechen der eben genannten Reaktionsführung. Die Reaktionsführung mit sehr schneller, "blitzartiger" Aufheizung prägte den Begriff der "Flash-Pyrolyse". [139]

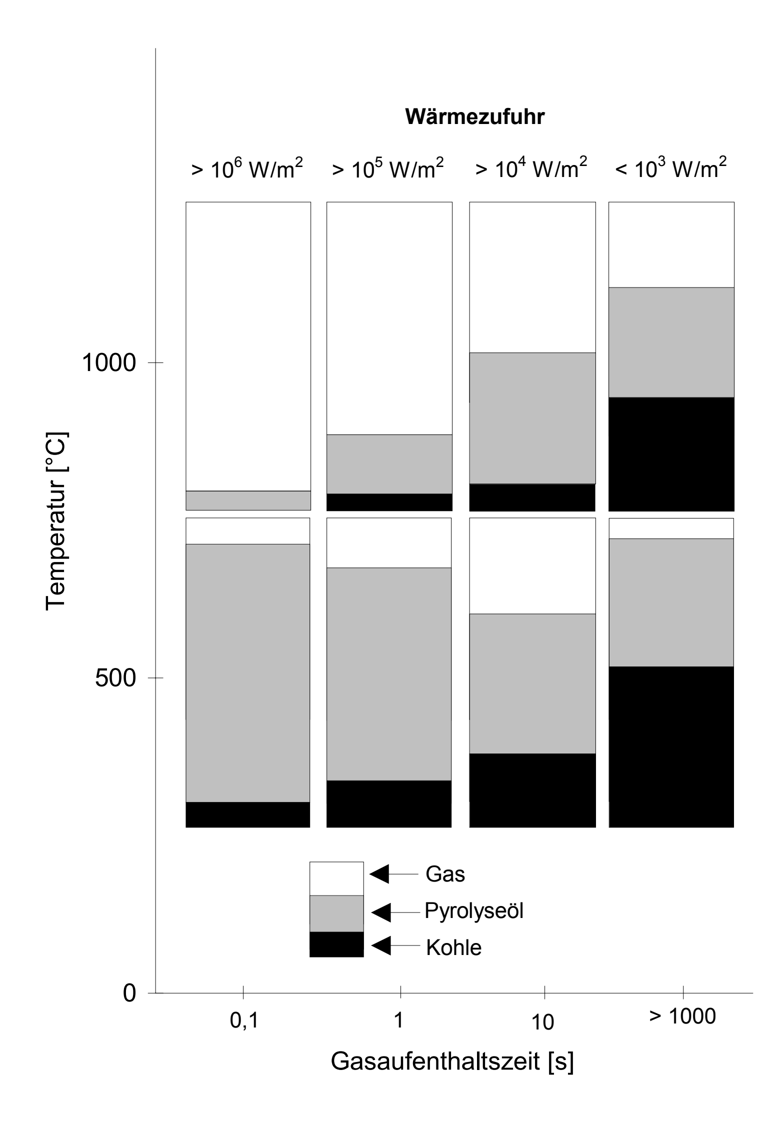


Abbildung 13: Produktverteilung als Funktion von der Wärmezufuhr, Temperatur und Gasaufenthaltszeit im Reaktor [140]

3.20 Aktuelle Anwendung der Pyrolyse von Biomasse in Deutschland

Die einzige in Deutschland derzeit bekannte Nutzung der Pyrolyse eine Anlage zur industriellen Holzverkohlung beziehungsweise Holzdestillation in Bodenfelde. [141] Die Anlage der Firma *Chemviron-Carbon-GmbH* (vormals *DEGUSSA*) arbeitet mit 7 Retorten. Die Verweilzeiten betragen bei diesem Prozess ca. 20 h. Das Hauptprodukt ist Holzkohle. Das Werk ist für eine Jahreskapazität von 24 000 t Holzkohle und 5000 t Flüssigprodukte für die industrielle Weiterverarbeitung ausgelegt und arbeitet nach dem Reichert Verfahren. Verarbeitet werden ausschließlich Resthölzer aus Buche. [142]

3.21 Wirkungsgrad, Wirtschaftlichkeit und Ausblick

Im Jahre 1997 wurde die Pyrolyse von Biomasse zur Erzeugung eines Öls, welches energetisch weiterverwendet werden soll noch von einigen Stellen als wirtschaftlich wenig erfolgversprechend betrachtet. Dies belegt beispielsweise ein Arbeitsbericht des Büros für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB). Zum Arbeitsprogramm des TAB gehören die Durchführung von Projekten der Technikfolgen-Abschätzung und die Beobachtung wichtiger wissenschaftlich-technischer Trends und damit zusammenhängender gesellschaftlicher Entwicklungen (Monitoring). Im Arbeitsbericht heißt es unter anderem: „Wegen des erforderlichen großen Aufwands zur Aufbereitung der Pyrolyse-Öle erscheint deren, energetische Nutzung gegenwärtig weniger aussichtsreich. Die Pyrolyse als erste Stufe eines zweistufigen Vergasers für Stroh und andere technisch schwieriger zu vergasende Agrobrennstoffe verdient jedoch Aufmerksamkeit“. [143] Neuere Veröffentlichungen zeigen jedoch deutlich günstigere Prognosen für die Pyrolyse von Biomasseabfällen. [144] [145]

Grundsätzlich stellt sich bei der Diskussion um die Flash-Pyrolyse immer wieder die Frage: Warum nicht gleich verbrennen? Biomasse wird von Pflanzen durch den Prozess der Photosynthese gebildet. Sie ist gleichsam ein Speichermedium für Sonnenenergie und kann daher als ein nachwachsender, erneuerbarer Energieträger bezeichnet werden. Ihre energetische Nutzung durch Verbrennung und Vergasung ist bekannt und technisch annähernd ausgereift. Dagegen ist die Verflüssigung mittels Flash-Pyrolyse eine innovative Technologie in der Entwicklungsphase. Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens spielt die zukünftige Wirtschaftlichkeit eine große Rolle. Berechnungen aus den Niederlanden und England belegen, dass die Kostenstruktur erwartungsgemäß von der Anlagengröße abhängt. Bei einem konstanten Rohstoffpreis von 100,- DM/t und einer Kapazität von 2 t Holz/h könnte Strom zu einem Preis von etwa 0,15 DM/kWh produziert werden. Dieser Preis reduziert sich allerdings auf 0,10 DM, wenn die Anlagenkapazität auf 30 t/h erweitert wird. Von dieser Größe ist man aber zur Zeit noch weit entfernt. Für die Stromerzeugung aus Pyrolyse-Öl können Dieselmotoren und Gasturbinen eingesetzt werden, so dass sich nach Berechnungen niederländischer Fachleute ein Gesamtwirkungsgrad von 35% ergibt. Das ist deutlich mehr als man durch Verbrennung und Vergasung erzielen kann (20-30%). Über die energetische Verwertung hinaus ist das Pyrolyse-Öl eine Quelle für chemische Rohstoffe. Diese zusätzliche Nutzungsalternative erhöht die Anwendungsbreite des Verfahrens und steigert seine Wirtschaftlichkeit. [146] Wenn Altholz, für dessen Entsorgung heute teuer

bezahlt werden muss, in der Flash-Pyrolyse zum Einsatz käme, so verbesserte sich die Wirtschaftlichkeit noch deutlicher. Aufgrund bisheriger Erfahrungen mit größeren Pilotanlagen im Bereich von 200-650 kg Holz/h kann der Energiebedarf des Prozesses durch die teilweise Verbrennung der Nebenprodukte Gas und Kohle auch unter praxisnahen Bedingungen gedeckt werden. [147] [148]

Durch die Flash-Pyrolyse wird es möglich, feste regenerative Biomasse in eine Flüssigkeit umzuwandeln, die speicherbar ist und die sowohl energetisch als auch chemisch genutzt werden kann. Durch diese Dualität ist sie der einfachen Verbrennung oder Vergasung überlegen. Deshalb haben holzerzeugende, holzverarbeitende sowie Altholz aufbereitende Betriebe ein steigendes Interesse an dieser Technologie.

Das Entwicklungspotential der Flash-Pyrolyse ist jedoch noch nicht ausgeschöpft. Die Forschungsarbeiten im Labormaßstab zur Prozessoptimierung sind im Wesentlichen abgeschlossen. Nun geht es darum, das Verfahren im Pilot- und Demonstrationsmaßstab zu erproben. [149] Gegenwärtig werden größere Anlagen gebaut bzw. schon betrieben, um ausreichende Mengen Pyrolyse-Öl für weitere Versuche bereitzustellen. Die leistungsfähigsten Pyrolyse-Reaktoren stehen zur Zeit in Kanada (*DynaMotive, RTI*), Niederlanden (*BTG*) und in Italien (*ENEL*).

3.22 Die Technologie der Flash-Pyrolyse

Um die Randbedingungen zur Flash-Pyrolyse technisch zu realisieren, bedarf es spezieller Reaktoren, die eine schnelle und gute Wärmeübertragung ermöglichen. Hierfür kommen Wirbelschichtreaktoren in Frage. [66] [150] [151] [152] [153] [154] Abbildung 14 zeigt zwei der wichtigsten einsetzbaren Verfahren für die Flash-Pyrolyse. Zusätzlich sind aber auch andere Techniken einsetzbar, z.B. die in Abbildung 15 dargestellten Reaktoren mit ablativer Wirkung oder Reaktoren mit Vakuum. Nachfolgend soll jedoch nur die für die vorliegende Arbeit angewendete Technik der stationären Wirbelschicht detaillierter betrachtet werden.

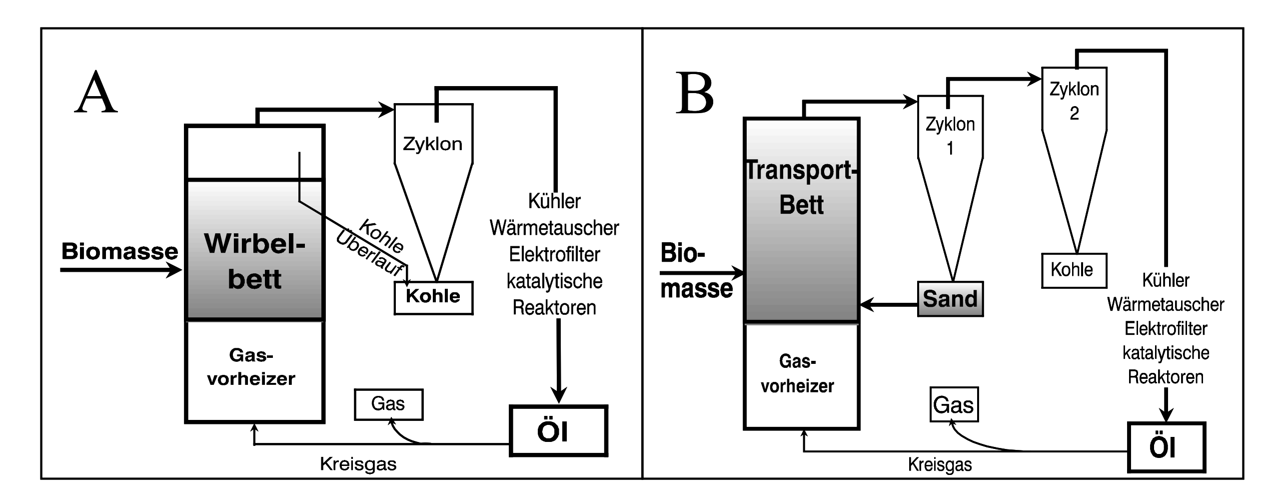


Abbildung 14: Wirbelschichttechniken: stationäre Wirbelschicht (A) und zirkulierende Wirbelschicht (B)

Die höchste mit diesen Techniken erreichbaren Ölausbeuten (einschließlich Reaktionswasser) liegen etwa bei 75m% bezogen auf trockene Biomasse. Der optimale Temperaturbereich liegt unabhängig von der eingesetzten Technologie bei 475-500°C. [155]

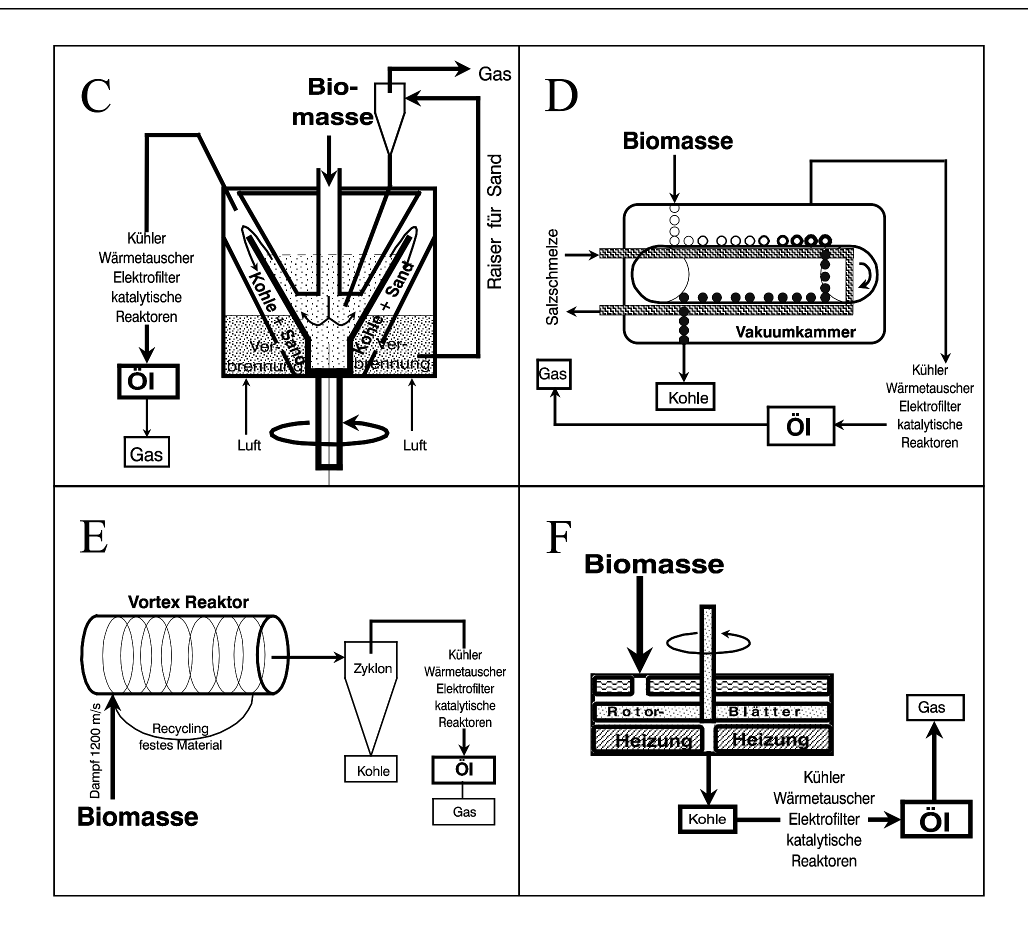


Abbildung 15: Ablative Reaktoren: Rotating-Cone Reaktor(C), Vakuum Reaktor (D), Vortex Reaktor (E), Rotierende Blätter (F)

3.23 Wirbelschichten

Eine feinkörnige Feststoffschüttung kann, wenn sie von einem aufwärtsgerichteten Strom eines Gases oder einer Flüssigkeit durchströmt wird, beim Überschreiten eines bestimmten Volumenstromes $\dot{V}_{mf}$ (minimaler Volumenstrom zur Fluidisation) eine Wirbelschicht ausbilden. [156] [157] [158] [159] [160] In der Wirbelschicht werden die Partikel durch den Strom des Fluids suspendiert, und die Partikel verhalten sich wie eine Flüssigkeit mit mehr oder weniger definierter Oberfläche. Der Druckverlust über die Feststoffschüttung steigt im Bereich des Festbettes zunächst proportional zur Strömungsgeschwindigkeit bzw. dem Volumenstrom an. Beim Erreichen des Wirbelpunktes ist der Druckverlust im Bereich der Wirbelschicht näherungsweise unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und entspricht der Gewichtskraft der Partikel abzüglich ihres Auftriebes, geteilt durch die Fläche der Wirbelschicht (Gleichung 1).

$$\Delta p = \frac{A \cdot H \cdot (1-\varepsilon) \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot g}{A}$$

Gleichung 1: Berechnung des Druckverlustes über die Wirbelschicht

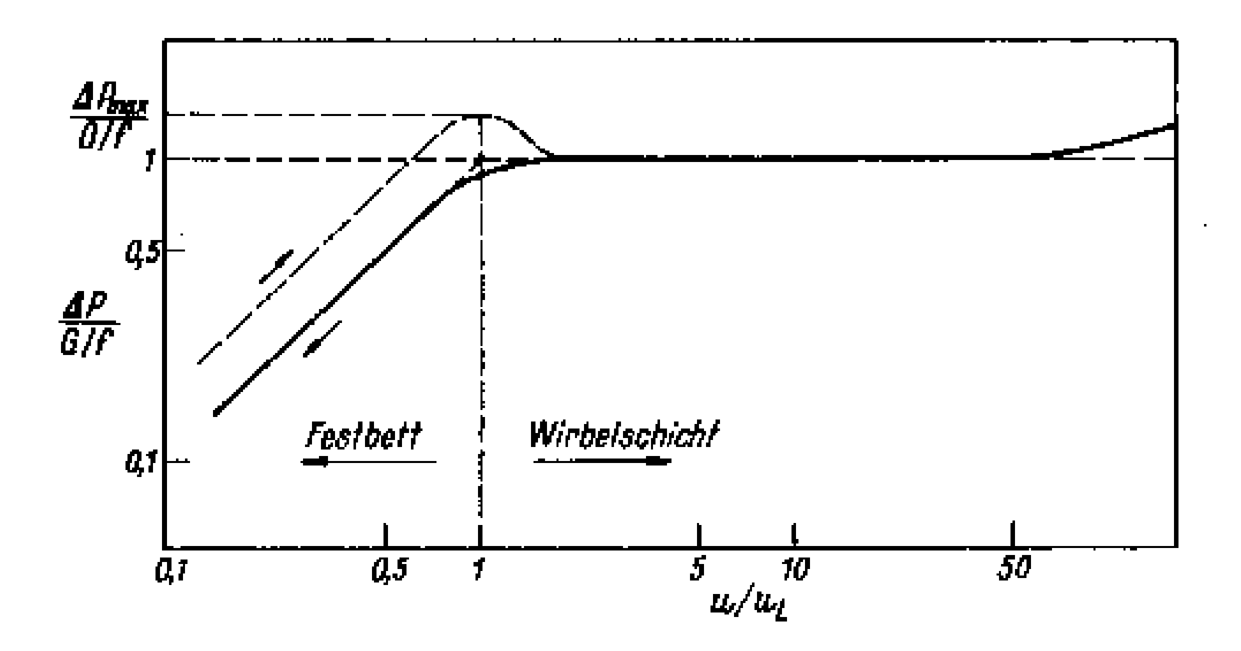


Abbildung 16: Druckverlust über das Gasgeschwindigkeitsverhältnis u/u_L für eine Sandwirbelschicht [162]

In vielerlei Hinsicht verhalten sich Wirbelschichten wie Flüssigkeiten. Das Wirbelbett kann wie eine Flüssigkeit gerührt werden. Körper mit einer höheren Dichte sinken zu Boden, während spezifisch leichtere Körper auf der Oberfläche schwimmen. Die Oberfläche der Wirbelschicht bleibt horizontal, auch wenn das Reaktorrohr gekippt wird. Aus einer Öffnung im Reaktor fließt das Wirbelgut aus, und zwischen zwei verbundenen Wirbelschichten gleicht sich die Höhe aus. Besondere Vorzüge bieten Wirbelschichten durch ihren exzellenten Austausch zwischen Gas und Wirbelgut im Wirbelbett, den guten Wärme- und Stofftransport zwischen Gas und Feststoff und den hohen Wärmetransport zwischen Wirbelbett und Reaktorwand bzw. internen Einbauten. Das Prinzip der Wirbelschichten wurde industriell im Jahre 1922 von WINKLER für die Vergasung von Kohle entwickelt. [161]

3.23.1 Zustände von Wirbelschichten

In der Wirbelschicht, wird eine Schüttung feinkörniger Teilchen durch ein aufwärtsströmendes Gas oder eine Flüssigkeit so weit aufgelockert, dass die Feststoffschicht als Ganzes flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigt. Wird der Volumenstrom bzw. die Betriebsgeschwindigkeit des Fluids über den Wirbelpunkt u_{mf} (oder u_0) erhöht, so treten Erscheinungen auf, wie sie in Abbildung 17 dargestellt sind. Durchdringt das Strömungsmittel die Schüttung mit geringer Geschwindigkeit, so bewegt es sich durch deren Hohlräume, ohne die Packungsstruktur zu ändern (Abbildung 17 Bild a). Bei Steigerung des Strömungsmitteldurchsatzes wird dann ein Zustand erreicht, bei dem gerade alle Teilchen ohne permanenten Kontakt untereinander im Strömungsmittel suspendiert sind. Das Bett hat jetzt den Lockerungspunkt erreicht (Abbildung 17 Bild b). Eine Flüssigkeits-Feststoff-Wirbelschicht reagiert auf eine Durchsatzsteigerung mit einer gleichmäßigen Expansion (Abbildung 17 Bild c). Bei einer Gas-Feststoff-Wirbelschicht dagegen durchsetzt der über die Minimalfluidisation hinausgehende Gasanteil die Schicht im Wesentlichen in Form von feststofffreien Blasen (Abbildung 17 Bild d). Schließlich nehmen die Gasblasen den gesamten Querschnitt ein und durchlaufen die dann stoßende Wirbelschicht (Abbildung 17 Bild e). Eine zirkulierende Wirbelschicht zeigt Abbildung 17 Bild f.

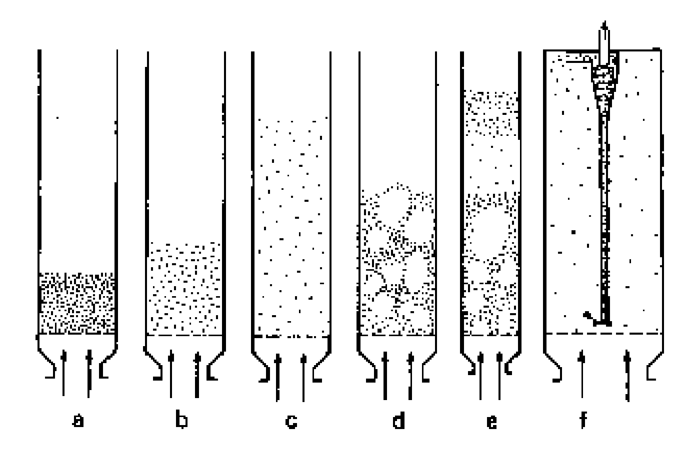


Abbildung 17: Wirbelschichtzustände [162]

Wirbelschichten zeichnet sich aus durch:

- homogene Durchmischung im Reaktor
- gute und schnelle Wärmeübertragung zwischen Feststoff-Gas und Feststoff-Wärmeaustauschfläche, nahezu isothermale Bedingungen
- der Reaktor beinhaltet keine beweglichen Teile und ist leicht abzudichten.

- kurze An- und Abfahrzeiten
- hohe Raum-Zeit-Ausbeuten des Reaktors

Folgende Nachteile sind jedoch zu berücksichtigen:

- Feststoffe, die beim Aufheizen auf Reaktortemperatur eine Erweichung erfahren, können verklumpen und die Wirbelschicht verkleben.
- Feststoffaustrag ist bei hohen Gasgeschwindigkeiten möglich.
- Korrosion durch Abrieb ist möglich.
- Die Maßstabsvergrößerung (Upscaling) ist schwierig.

Für weitere Informationen über die Wirbelschichttechnik sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen. [158] [163] [164] [165]

3.24 Das Hamburger Wirbelschichtverfahren

Zu Beginn der 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde an der Universität Hamburg mit den Forschungsarbeiten zur Pyrolyse begonnen. [166] [167] [168] [169] Das Hamburger Verfahren basiert auf der thermischen Zersetzung von organischen Verbindungen in einer indirekt beheizten, stationären Wirbelschicht aus Quarzsand. Die Wirbelschicht wird entweder durch im Kreis geführtes Wirbelgas oder durch inertes Gas, wie Stickstoff, Argon oder Wasserdampf fluidisiert. Die Beheizung der Technikumsanlage der Universität Hamburg erfolgt durch in das Wirbelbett eintauchende Strahlheizrohre, wobei die Brennerabgase nicht in den Reaktor gelangen. Bei kleineren Laborwirbelschichtanlagen erfolgt die Zuführung von Wärme durch äußere, elektrische Heizschalen.

Das Einsatzmaterial wird in die Wirbelschicht eingebracht, in der die thermische Zersetzung stattfindet. Die Pyrolyseprodukte verlassen den Reaktor, wobei zunächst Feststoffe in einem Zyklon abgeschieden werden. Die flüssigen Pyrolyseprodukte werden aus dem Gasstrom ausgewaschen oder auskondensiert. Das Gas wird erneut zur Fluidisierung verwendet (Kreisgasbetrieb); das Überschussgas wird über eine Fackel abgeführt. Anstelle des im Kreis geführten Pyrolysegases kann auch inertes Gas zur Fluidisation verwendet werden.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Anlagen im Labor- und Technikumsmaßstab gebaut und betrieben. Eine Pilotanlage mit 1,5 t/h Durchsatz wurde Ende der 80er Jahre des

vergangenen Jahrhunderts mangels Wirtschaftlichkeit wieder demontiert. Mit dem Hamburger Verfahren konnten so unterschiedliche Materialien und Abfälle wie Kunststoffe, Altreifen, Biomassen, Ölschiefer, Ölrückstände, Klärschlamm, Ölschlämme und Schredderleichtfraktionen pyrolysiert werden, wobei als Produkte Gas, Öl, Teer und Ruß anfallen. Stand in der ersten Zeit besonders die Optimierung der Ölausbeute und der BTX-Aromaten im Vordergrund, so wurden in den letzten Jahren zur höheren Wertschöpfung eine Reihe von Verfahrensvarianten entwickelt, um aliphatische Wachse, Olefine, Monomere und Ruß zu gewinnen. Weiterhin wurde die Rückführung von hochsiedenden Rückständen oder Styroldimeren in der Wirbelschicht untersucht. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen zu eben genannten Eintragsgütern wurden von SIMON und PREDEL zitiert. [65] [170]

Von 1984-1988 wurde in Ebenhausen eine Demonstrationsanlage mit zwei Reaktoren zur Pyrolyse nach dem Hamburger Verfahren betrieben. Ein Reaktor war für einen Durchsatz von 0,3-0,5 t/h Kunststoffabfall ausgelegt, der zweite wurde zur Pyrolyse von bis zu 1,2 t/h Durchsatz Altreifen errichtet. Zielprodukt war aromatenreiches Pyrolysebenzin. [171] In der ehemaligen DDR lief ebenfalls eine Pyrolyseanlage nach dem Hamburger Verfahren zur Rückgewinnung von Ruß aus Altreifen mit einem Durchsatz von etwa 6000 t/a. Bis zu 30% der Altreifen in der DDR sollen dort behandelt worden sein. Die Anlage wurde von 1984 bis 1989 betrieben. [172] Das Hamburger Verfahren findet zur Zeit als BP-Verfahren zur Erzeugung von Crackerfeed aus Mischkunststoffen Anwendung. Eine Versuchsanlage für den Umsatz von Erdölrückständen und Biomasse wurde in Jujuy/Argentinien errichtet. Die Anlage arbeitet mit einem Durchsatz von 30 kg/h. [173]

4 Aufgabenstellung

Thematisch ist die vorliegende Arbeit in zwei Teilgebiete gegliedert:

1. Technischer Teil:
   Optimierung der LWS-Holz,
   Bau zweier Laborpyrolyseanlagen,
2. Chemischer Teil:
   Thermochemische Konversion von Holz- und Biomasseabfällen mit dem Hamburger-Verfahren der Pyrolyse in der stationären Wirbelschicht.

4.1 Technische Aufgabenstellung

Die von SIMON am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft errichtete Pyrolyseanlage LWS-Holz wurde in einer „Einfahrphase“ von 15 Pyrolyseversuchen (TP 1-15) ausgiebigen Tests unterzogen. [65] Nachdem die Anlage zufriedenstellend lief, wurde zunächst durch acht Versuche (TP 16-24) ein enger, optimaler Temperaturbereich für eine maximale Pyrolyseölausbeute festgelegt. [145] [174]

Die Erfahrungen der auf TP 16 folgenden Versuche bis Versuch-Nr. TP 38 zeigten konstruktive und bauliche Schwächen und somit Möglichkeiten zur Verbesserung der Anlagentechnik auf. Die nötigen Modifizierungen betreffen das Zyklonsystem, die Koaxialheizleiter der Rohrleitungen, den Reaktorkopf, die Elektrofilter und die Pyrolyse-Öl Kondensationseinheiten. Die ursprüngliche Wahl der Kondensationsmethode, stufenweise fraktionierte Kondensation über Wärmetauscher, die in Reihe angeordnet sind, ist nicht optimal. Die Pyrolyseprodukte befinden sich zu lange auf hohem Temperaturniveau, die Kondensation ist zu langsam und begünstigt daher unerwünschte Sekundärreaktionen. Ein weiterer Nachteil ist die notwendige Vereinigung der Ölfraktionen nach Erhalt zu einem Gesamtöl, hierbei kann es zur Trennung des Öls in zwei oder mehr Phasen kommen. Dies macht die Anwendung von Lösungsvermittlern nötig. Die fraktionierte Kondensation ist demnach für eine Anwendung des Verfahrens in Pilot- und Industriemaßstab ungünstig. Um den eben genannten Problemen der fraktionierten Kondensation zu entgegnen, soll ein Strahlwäscher konstruiert und gebaut werden, denn die rasche Abkühlung der Pyrolysegase

mit Hilfe direkter Kühlung durch ein fein versprühtes gekühltes Quench-Medium ist effektiver und soll zu einem einphasigen homogenen Pyrolyse-Öl führen.

Weiterhin soll eine einfach zu bedienende Laborapparatur für spätere Referenzversuche und Pyrolysen von ungewöhnlichen Materialien aufgebaut werden. Die Laboranlage soll nach dem WFP-Prozess arbeiten und für Probenmengen unter 1 kg geeignet sein. Die Anlage soll einen Durchsatz von 200 g/h erreichen.

4.2 Chemische Aufgabenstellung

Pyrolyse-Anlagenbetreiber in Nordamerika, Kanada und in Europa setzen hauptsächlich definierte, unbelastete Biomasse-Fraktionen in Form von Holz-Partikel oder Holz-Mehl ein. Mit dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich verschiedenartige industrielle Biomasse-Abfälle in der Pyrolyse verhalten. Es steht also folgende Fragestellung im Vordergrund: Ist das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet, tatsächlich anfallende industrielle Biomasse-Abfälle in ausreichender Qualität und Menge zu einem Pyrolyse-Öl umzusetzen?

Um diese Fragestellung zu beantworten sollen in Zusammenarbeit mit einigen Firmen deren Abfallstoffe pyrolysiert und die entstehenden Produkte umfassend analysiert werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Eintragsgüter gibt Tabelle 6. In diesem Zusammenhang soll auch geklärt werden, welchen Einfluss die Eintragsgut-Feuchte auf die Bildung des entstehenden Reaktionswassers und auf die Produktausbeute insgesamt hat.

Zusätzlich soll noch Bambus als weitere Ergänzung zu bereits veröffentlichten Pyrolysen von unbelasteten Laub- und Nadelhölzern pyrolysiert werden.

Eine besonders vielversprechende Einzelkomponente des Pyrolyse-Öls ist das Lävoglukosan. Es soll untersucht werden, ob sich der von WULZINGER gefundene Katalysator: „Blähschiefer der Marke *Ulopor*" auch im Hamburger-Wirbelschichtverfahren in Technikumsmaßstab als Wirbelmaterial anwenden lässt. Können mit ihm höhere Ausbeuten an Lävoglukosan erzielt werden? In diesem Zusammenhang sollen auch Aussagen über die Aktivität des Katalysators im zeitlichen Verlauf gemacht werden.

Für ein Zulassungsverfahren einer kommerziell arbeitenden Pyrolyseanlage ist die Erfüllung der 17. BImSchV für ihre Emissionen unerlässlich. Es sollen daher Emissions-Messungen nach den Regelungen der 17. BImSchV durchgeführt und diskutiert werden.

Tabelle 6: Übersicht über die eingesetzten Eintragsgüter

Eintragsgut	Lieferant
Bambus	Bundesforschunganstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig
Altholz	Bergischer-Abfall-Verband (BAV), Engelskirchen
Buchenholzabfall	Chemviron Carbon, Bodenfelde
Papierfaserschlamm	Papierfabrik Enso Stora, Hagen
Hochdichte Faserplatten (Typ: Athlon)	Trespa International B.V., Weert, Niederlande
Hochdichte Faserplatten (Typ: Meteon)	Trespa International B.V., Weert, Niederlande
Buchenholz/Katalysator	Rettenmeier/Ulopor
Flachsfasen	EBF Ingenieurgesellschaft für Umwelt und Bautechnik, Riesa

5 Technischer Teil

5.1 Die Laborwirbelschichtanlage LWS-Holz

Wirbelbettreaktoren nach dem "Hamburger Verfahren" haben sich im Bereich der Pyrolyse bewährt. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Hamburg und mit finanzieller Förderung der *Bundesstiftung Umwelt* eine Flash-Pyrolyseanlage für Biomasse an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH) gebaut. [175] [176]

Eine detaillierte Beschreibung aller Anlagenbauteile und eine genaue Darstellung der Auslegung findet sich bei SIMON und GERDES. [65] [177] Fließbilder der LWS-Holz finden sich in der Betriebsanleitung der Anlage im Methoden-Teil der vorliegenden Arbeit.

5.2 Kurzbeschreibung der LWS-Holz

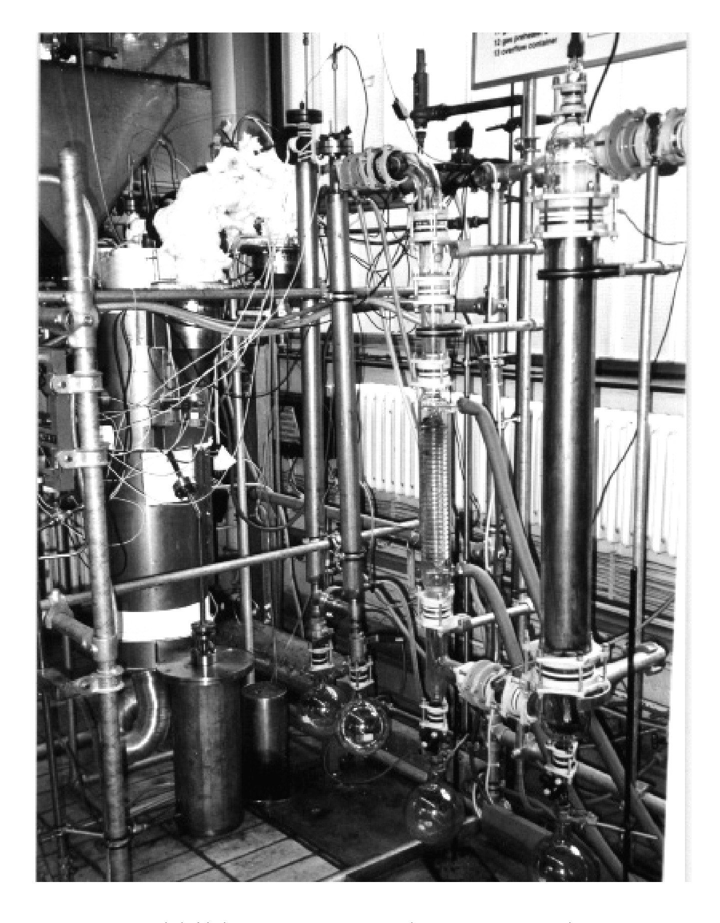


Abbildung 18: Foto der LWS-Holz

Die Anlage in Abbildung 18 und Abbildung 19 arbeitet kontinuierlich und ist für eine mittlere Förderkapazität von 5 kg/h Holz ausgelegt. Die Dosierung des Eintragsgutes erfolgt über eine

Vibrationsrinne (2), von der die Holzpartikel über eine Förderschnecke (3) in den Reaktorraum (4) gelangen. Über Kopf werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte zusammen mit feinen Kohlepartikeln ausgetragen. Grobe Kohlepartikel laufen über ein senkrecht stehendes Rohr aus dem Reaktor in den Überlaufbehälter (13). Ein duales Zyklonsystem (5) scheidet feine Kohlepartikel aus dem Gasstrom ab. In den wassergekühlten Wärmetauschern (6) werden leicht kondensierbare Fraktionen abgetrennt. Der Intensivkühler (7), der bei -10°C betrieben wird, fängt die restlichen kondensierbaren Stoffe auf. Mit etwa 2°C gelangen die nicht kondensierbaren Gase zusammen mit den bei der Pyrolyse entstehenden Aerosolen (Nebel) in die Elektrofilter (8) wo eine vollständige Abscheidung von Feinstkohle und flüssigen Teilchen stattfindet. Übrig bleibt eine Gasfraktion, die mit Hilfe eines Verdichters als Kreisgas in den Reaktor über die Vorheizer (11), (12) zurückgefördert wird. Das nicht zur Aufrechterhaltung des Kreisgasvolumenstromes benötigte Gas wird in einer Fackel (9) verbrannt. Für Analysenzwecke können aus dem Gasstrom Probenentnahmen erfolgen.

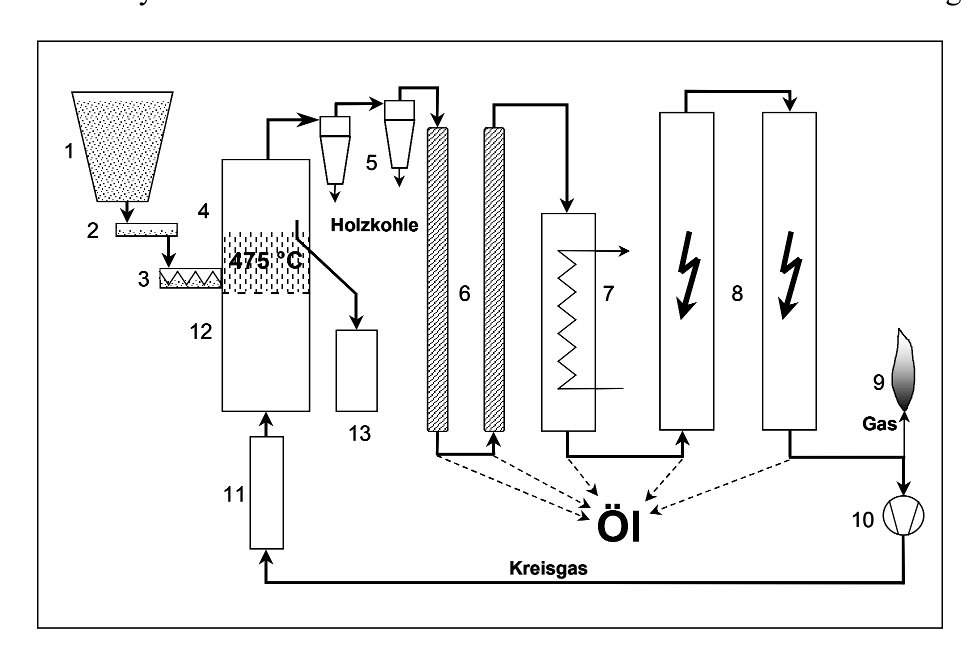


Abbildung 19: Schema der LWS-Holz Pyrolyseanlage: (1) Silo, (2) Vibrationsrinne, (3) Eintragsschnecke, (4) Wirbelbettreaktor, (5) Zyklone, (6) Stahlkühler, (7) Intensivkühler, (8) Elektrofilter, (9) Fackel, (10) Verdichter, (11) Gasvorwärmer 1, (12) Gasvorwärmer 2, (13) Überlaufbehälter

5.3 Modifizierung der LWS-Holz

Die Erfahrungen der Versuche TP16 bis TP 38 zeigen konstruktive und bauliche Schwächen sowie Möglichkeiten zur Verbesserung der Pyrolyseanlage auf. Die nötigen Modifizierungen an einigen Anlagenteilen sollen in den nachfolgenden Abschnitten genauer erläutert werden.

5.3.1 Modifizierung der Zyklone

Bereits nach den ersten Versuchen wurde ein zweiter Zyklon in die Anlage eingebaut. Die Abscheideleistung des ursprünglich eingesetzten Zyklons war nicht ausreichend. Daraufhin wurde zur Erhöhung der Abscheideleistung, vor allem für größere Partikel, ein zweiter Zyklon vor den ersten Zyklon gesetzt. Durch Ausbildung einer Kohleschicht und aufgrund kondensierenden Pyrolyse-Öls wuchsen die Zyklone jedoch während des Betriebs langsam zu.

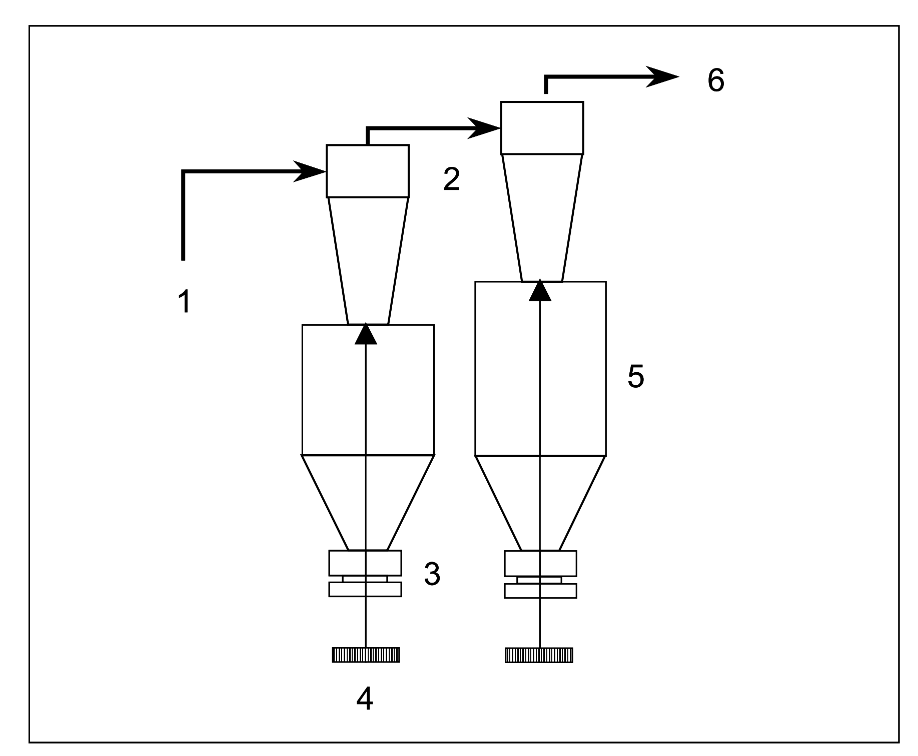


Abbildung 20: Duales Zyklonsystem mit Reinigungseinrichtung: (1) Gaseintritt, (2) Zyklone, (3) Stopfbuchsendichtung, (4) Schaber mit Handrad, (5) Zyklonstaubsammler, (6) Gasaustritt

Es wurden die in Abbildung 20 dargestellten manuell, mit einem Handrad betriebene, mechanischen Schaber konzipiert, die in die Kohlebehälter integriert werden können, so dass zuwachsende Fallrohre der Zyklone während des Betriebes wieder geöffnet werden können.

Die Schaber wurden während eines Langzeitversuches über mehrere Stunden erfolgreich eingesetzt.

5.3.2 Modifizierung des Koaxialheizsystems der Rohrleitungen

Die Beheizung des Rohrleitungen und der Zyklone vom Reaktorkopf bis zum ersten Kühler erwies sich als problematisch. Das zunächst gewählte Heizungssystem der Firma *ThermoCoax* ließ sich im Rahmen der werkseitig angegebenen Leistungsdaten nicht dauerhaft betreiben. Trotz mehrfachen Ersatzes einzelner Koaxialheizleiter fielen diese immer wieder aus. Daraufhin wurden statt der Koaxialheizleiter Heizschnüre des Herstellers *Horst* eingesetzt. Diese arbeiten seit Einsatzbeginn einwandfrei.

5.3.3 Modifizierung des Reaktorkopfes

Der anschließende Modifizierungsschritt war die Verlängerung des Reaktorkopfes und Erweiterung des Reaktorkopfes im Querschnitt, um den Kohle- und Rußaustrag in die Zyklone zu verringern. Von der ursprünglichen Konfiguration wurde Abstand genommen, da zuviel Kohlepartikel durch die Abscheidung hindurch in das Öl getragen wurden. Zur Abscheidung der Holzkohlepartikel dient nun hauptsächlich das Überlaufrohr mit angeschlossenem Auffangbehälter. Die Zyklone bleiben zur Feinstaubabscheidung weiterhin in Betrieb. Technische Skizzen des Reaktorkopfes mit genauer Bemaßung finden sich im Anhang dieser Arbeit.

5.3.4 Modifizierung der Elektrofilter

Für die Abscheidung der noch im Gasstrom verbliebenen Aerosolnebel hat sich der Einsatz von elektrostatischen Abscheidern, auch E-Filter (Elektro-Filter) genannt bewährt. Ein E-Filter besteht aus einer Sprühelektrode (ein feiner Edelstahldraht) und einer Niederschlagselektrode (ein Edelstahlblechmantel). Zwischen diesen beiden Elektroden wird eine negative Hochspannung angelegt. Im elektrostatischen Hochspannungsfeld erfolgt die Aufladung der Aerosolnebel oder von Staubteilchen durch den Zusammenstoß mit Ionen oder Elektronen. Dabei werden die Teilchen aufgeladen und wandern zur Niederschlagselektrode.

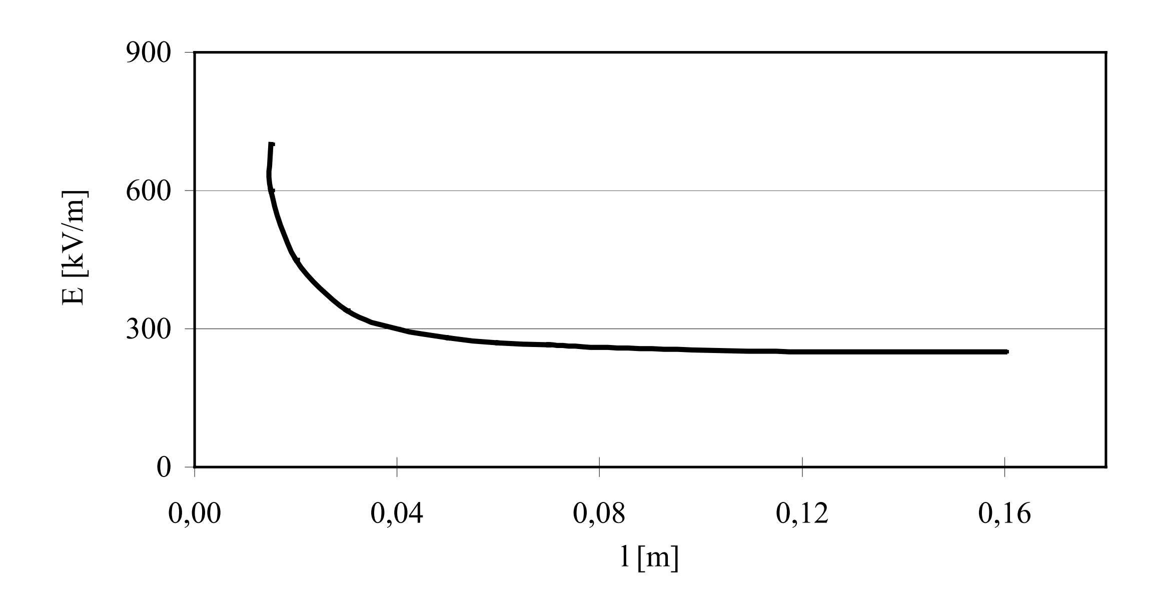


Abbildung 21: Feldstärke E in Abhängigkeit vom Abstand l des Sprühdrahtes in einem Röhrenelektrofilter (spezifische Stromstärke 0,5 mA/m Sprühdraht)

Die Wanderungsgeschwindigkeit u_w der Teilchen hängt bei vorgegebener Feldstärke von ihrer Ladung und ihrem Durchmesser ab.

$$u_w = \frac{q \cdot E}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d}$$

Gleichung 2: Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit

Teilchen kleiner als d =2 µm werden vom „elektrischen Wind“ der fliegenden Gas-Ionen mitgerissen und haben eine bis zu 10mal größere Wanderungsgeschwindigkeiten als größere Teilchen. Der elektrische Wind mischt gleichzeitig das Rohgas und unterstützt die Abscheidung.

Wegen der einfacheren Bauart wurde ein Rohr-Elektrofilter, wie in Abbildung 22 gezeigt, konzipiert. Mit E-Filtern dieser Bauart liegen bereits positive, praktische Erfahrungen in der Abscheidung von Aerosolnebeln aus Pyrolysegasen vor. Der E-Filter wurde nach Auslegungsregeln von VAUCK/MÜLLER [157], Hinweisen aus den VDI-Richtlinien zu elektrostatischen Abscheidern [178] und eigenen Erfahrungen ausgelegt.

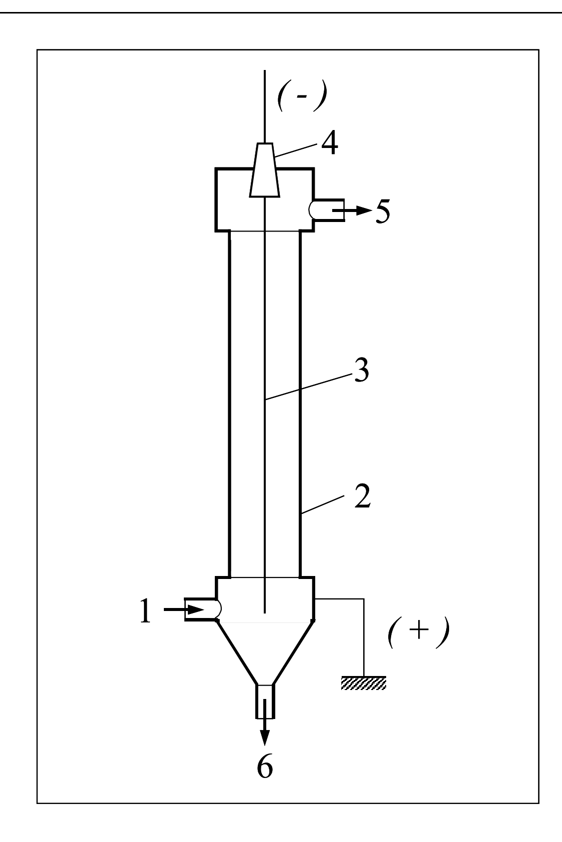


Abbildung 22: Prinzip des Röhrenelektrofilters: (1) Gas-Eintritt, (2) Niederschlagselektrode, (3) Sprühelektrode, (4) Isolator, (5) Reingas-Austritt, (6) Austritt des Abscheidegutes

Vorgabe für den Aufbau war, dass der E-Filter, ebenso wie die übrige Produktabscheidung, modular aus *QVF*-Glasteilen aufgebaut sein sollte. Bedingt durch den zur Verfügung stehenden Platz war die Länge für die Niederschlagselektrode auf etwa 1 m beschränkt und der Durchmesser der Rohre auf DN 100 festgelegt. Die Niederschlagselektroden wurden über die gesamte Rohrlänge gezogen und haben eine Länge von 1 m, bei einem Durchmesser von etwa 95 mm. Sie bestehen aus gebogenem Edelstahlblech mit 1 mm Stärke. Der Sprühdraht ist ein Draht mit 0,1 mm Durchmesser. Je ein Hochspannungsnetzteil, *Glassman High Voltage Inc.* Typ *PS/EH30N03*, stellt die benötigte negative Hochspannung von 0 bis -30 V bei 0 bis 3 A zur Verfügung. Die Abscheideleistung eines E-Filters soll nach den Berechnungen für die unten aufgeführten Bedingungen bei > 99,9% liegen [167]. Der zweite E-Filter, baugleich dem ersten, soll direkt dem ersten E-Filter in Reihe nachgeschaltet werden.

Die Volumenströme durch die Elektrofilter sind bestimmt durch die Gase, die den Reaktorraum verlassen. Diese wiederum sind verknüpft mit der geforderten Verweilzeit der Pyrolyse-Gase im Reaktor. Für die Gasverweilzeit im Reaktor waren Werte im Bereich von

einer halben bis zwei Sekunden gewünscht. Bei dem verwendeten Reaktorrohr und einem freien Reaktorvolumen von $V = 5*10^{-3}$ m^3 errechnen sich aus den Verweilzeiten $\tau = 2{,}0$; 1,0 und 0,5 s benötigte Volumenströme von $\dot{V} = 9$; 18 und. 36 m^3/h unter Berücksichtigung der Reaktorbedingungen. Auf Normbedingungen umgerechnet, ergeben sich entsprechend Volumenströme von $\dot{V} = 3{,}4$; 6,8 und 13,6 Nm^3/h. Die Betriebsgeschwindigkeiten betragen damit nach u = 0,189; 0,378 und 0,757 m/s.

Tabelle 7: Auslegungsdaten für die Elektrofilter

Volumenstrom Pyrolyse-Gas ($\tau = 1{,}0$)	6,8 m^3/h
mittlere elektrische Feldstärke	300 kV/m
Dielektrizitätskonstante für Paraffin	2
Tröpfchendurchmesser	$1*10^{-5}$ m
Durchmesser Sprühdraht	$1*10^{-4}$ m

Die Zentrierung des E-Filterdrahtes wurde in der ursprünglichen Ausführung der Elektrofilter durch Magnet-Halterungen realisiert. Dabei wurde ein zylindrischer, mit einer Bohrung versehener Magnet am Drahtende befestigt und ein weiterer auf einem Teflonstab mit einer Tragekonstruktion über der Mitte des E-Filterbodens positioniert. Durch diese Konstruktion konnte die Abscheideleistung des Filters zwar verbessert werden, durch Eigenschwingungen der Anlage bei Betrieb konnten Spannungsüberschläge jedoch nicht vermieden werden. Um das eben genannten Problem zu beheben, wurde der E-Filterdraht an beiden Seiten eines 1200 mm langen Edelstahlstabes mit einem Querschnitt von 10 mm befestigt. Der Draht wurde als Schlaufe um das untere Ende des Stabes geführt und mit einer Spannvorrichtung straff gehalten. Der gesamte Elektrofilter könnte nun, zumindest theoretisch, auch in leicht gekippter Haltung betrieben werden. Der Edelstahlstab stört trotz elektrischer Verbindung das elektrische Feld um den Draht nicht, da für die elektrische Feldstärke E die Krümmung und damit der Radius r_0 der Sprühelektrode entscheidend ist. Das neue Aufhängsystem ist in Abbildung 23 gezeigt.

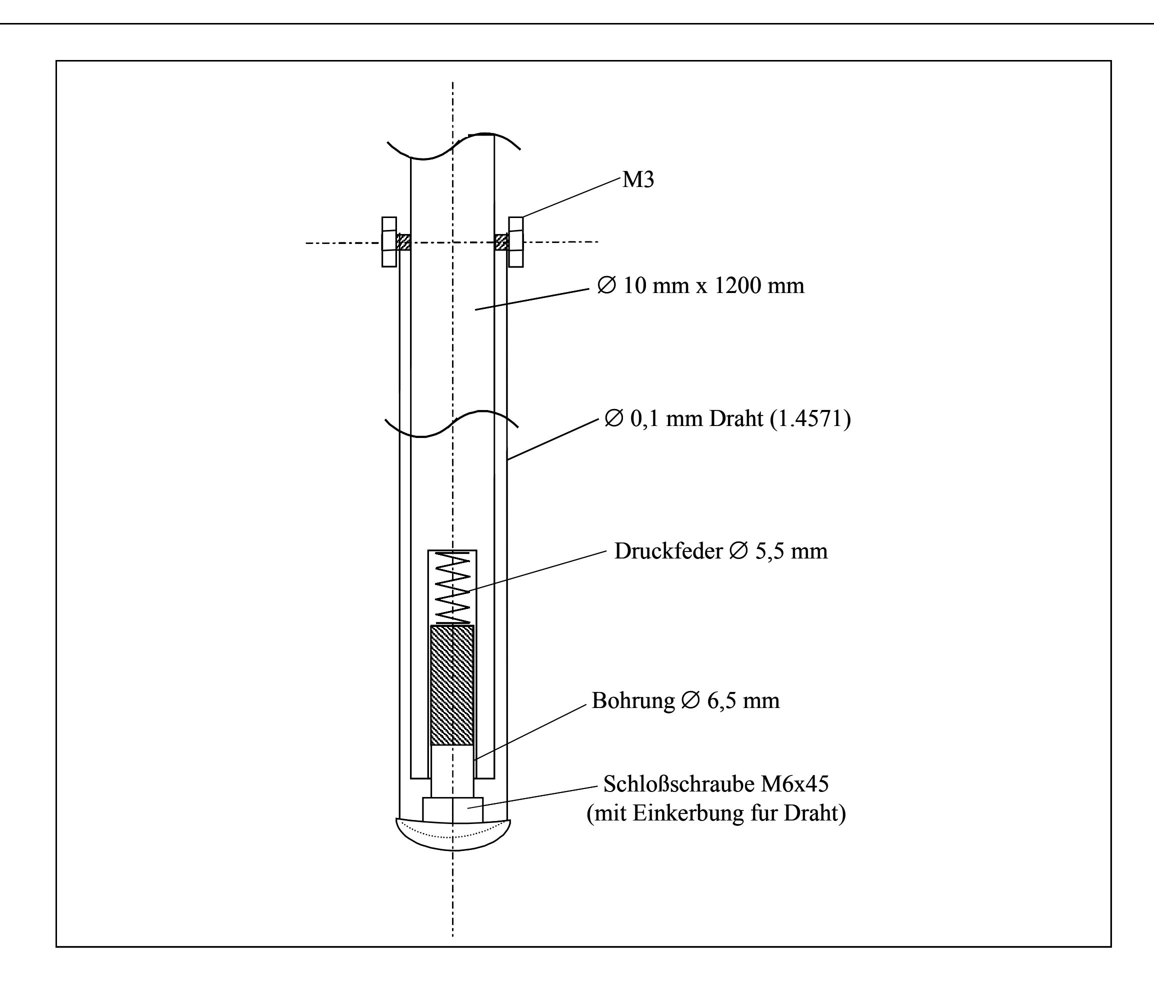


Abbildung 23: Aufhängesystem des E-Filterdrahtes

5.3.5 Modifizierung der Pyrolyse-Öl Kondensation

Entscheidend für die Qualität des Pyrolyse-Öls ist neben den oben genannten Parametern, Reaktorverweilzeit und Temperatur, auch die Wahl der Kondensationsmethode. Stufenweise fraktionierte Kondensation über Wärmetauscher, die in Reihe angeordnet sind, ist nicht optimal. Die Pyrolyseprodukte befinden sich zu lange auf hohem Temperaturniveau; die Kondensation erfolgt zu langsam und begünstigt daher unerwünschte Sekundärreaktionen. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit der Vereinigung der erhaltenen Ölfraktionen zu einem Gesamtöl. Hier kann es zur Trennung des Öls in zwei oder mehrere Phasen kommen. Dies macht die Anwendung von Lösungsvermittlern nötig. Die fraktionierte Kondensation ist demnach für eine Anwendung des Verfahrens in Pilot- und Industriemaßstab ungünstig.

5.3.5.1 Bau eines Strahlwäschers

Um den eben genannten Problemen der fraktionierten Kondensation zu entgegnen, wurde ein Stahlwäscher konstruiert und gebaut, der in ähnlicher Form in vielen Industrieanlagen Anwendung findet. Die direkte und rasche Abkühlung der Pyrolyse-Gase mit Hilfe direkter

Kühlung durch ein fein versprühtes gekühltes Quench-Medium ist effektiv und führt zu einem einphasigen homogenen Pyrolyse-Öl.

Der Strahlwäscher in Abbildung 24 besteht aus einer senkrecht montierten Edelstahlröhre, an deren oberen Ende sich ein Düsenflansch befindet. Mit diesem kann eine Quenchflüssigkeit in Strömungsrichtung der Pyrolysegase eingesprüht werden. Im oberen Teil des Wäschers befindet sich ein Eingangsrohr, das mit einem Eintrittswinkel von ca. 15° in das senkrechte Wäscherrohr eingeschweißt wurde und am anderen Ende ebenfalls mit einem Düsenflansch versehen ist. In dieses Eingangsrohr werden die heißen Pyrolyse-Gase in den Wäscher eingespeist. Beide Düsenflansche sind mit einer Leitung versehen, durch die das mit Hilfe eines Wärmetauschers (mit angeschlossenem Kryostaten) gekühlte Quench-Medium eingepumpt wird. Für zusätzliche Kühlung sorgt ein durch einen Kryostaten betriebener Kühlmantel um das senkrecht stehende Strahlwäscherrohr.

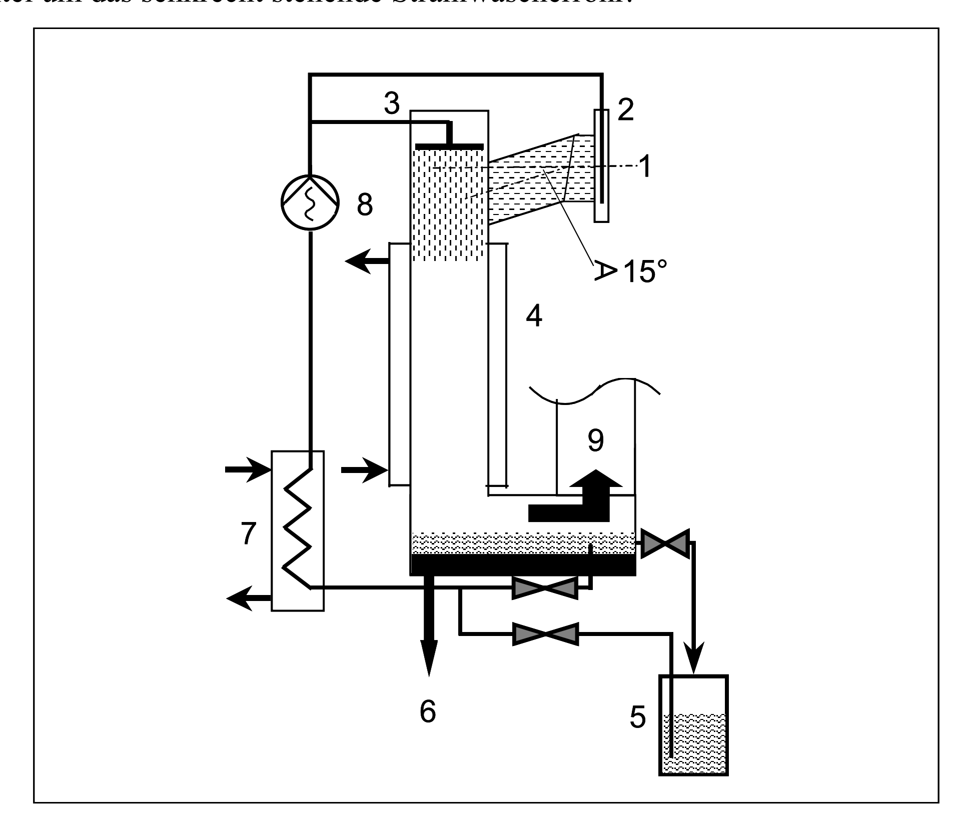


Abbildung 24: Schema des Strahlwäschers: (1) Gaseintritt mit 15°, (2) und (3) Düsenflansche, (4) Strahlwäscher-Turm mit Doppel-Rohr-Wärmetauscher, (5) Quenchmittelreservoir, (6) Ablass-Kugelhahn, (7) Wärmetauscher, (8) Quenchmittelpumpe, (9) Gasaustritt

Tabelle 8: Auslegungsdaten für den Strahlwäscher

Eingangstemperatur	450	[°C]
min. Ausgangstemperatur	20	[°C]
Temperaturdifferenz	430	[°C]
Druck Eingang	50	[mbar]
Volumenstrom	30	[m³/h]
Komponentenströme		
Kohlendioxid		
Volumenstrom (bei 20°C)	7,55	[m³/h]
Molenstrom	340	[mol/h]
Massenstrom	15,0	[kg/h]
ΔH (500-20°C)	492	[kJ/kg]
Enthalpiestrom	7380	[kJ/h]
Wasserdampf		
Massenstrom	1,0	[kg/h]
ΔH (500-20°C)	3383	[kJ/kg]
Enthalpiestrom	3383	[kJ/h]
Pyrolyseöl (wie Octan/Benzol)		
Massenstrom	4,0	[kg/h]
ΔH (500-20°C)	1496	[kJ/kg]
Enthalpiestrom	5984	[kJ/h]
Gesamtwärmestrom	14236	[kJ/h]
Leistung	4,0	[kW]
Wärmetauscher (Doppelmantel-Quencherrohr)		
Eingangstemperatur	15	[°C]
Ausgangstemperatur	50	[°C]
Temperaturdifferenz	5	[°C]
cp	4,2	[kJ/kgK]
benötigter Wärmestrom	14236	[kJ/h]
benötigter Kühlflüssigkeitsstrom	678	[kg/h]

Tabelle 9: Technische Daten des Quenchflüssigkeits-Schlangenkühlers

Typenbezeichnung	QWT 100	[-]
Werkstoff	14.571	[-]
Leistung	40	[kW]
Wärmeaustauschfläche	1727	[cm²]
Länge	385	[mm]
Breite	125	[mm]
Anschlussweite	1 1/2	[Zoll]
Anschlussabstand	205	[mm]
Kühlanschlussweite	3/4	[Zoll]

Tabelle 10: Technische Daten des Düsensystems

Düsenflansch	DN 100	[-]
Zulauf	1/4	[Zoll]
Hersteller	DELAVAN	[-]
Lieferant	Nürnberger & Co. GmbH	[-]
Typ	Hohlkegeldüsen	[-]
Bezeichnung	AEM 6 316 SS	[-]
Düsenanschlußweite	1/4	[Zoll]
Durchflußmenge (3 bar)	2,4	[l/Min]
Spritzwinkel	70	[°]
Gesamtlänge der Zuleitungen	ca. 4	[m]
Volumen der Leitingen	ca. 200	[ml]
Dimension der Leitungen	10x1	[mm]

Tabelle 11: Technische Daten des Strahlwäschers

Länge Wäscherrohr	1650	[mm]
Durchmesser Wäscherrohr	108	[mm]
Wandstärke Wäscherrohr	2	[mm]
Volumen Wäscherrohr	0,029	[m³]
Länge Wärmetauscherrohr	1270	[mm]
Durchmesser Wärmetauscherrohr	139	[mm]
Wandstärke Wärmetauscherrohr	3	[mm]
Wärmeaustauschfläche	0,431	[m²]
Flanschgrößen	DN 100	[-]
Wärmeaustauscheranschlüsse	1/2	[Zoll]

Die Wärmetauschflächen des Doppelrohrwärmetauschers direkt am Wäscher und die Fläche des Schlangenrohr-Wärmetauschers ergeben in der Summe lediglich 0,6037 m². Die Wärmeaustauschfläche scheint zunächst unterdimensioniert. PISKORZ et al. verwenden für ihre WFPP -Anlage mit einem Biomasse-Durchsatz von 20 kg/h eine Wärmetauscherfläche von 2,6 m². [179] Lineare Zusammenhänge vorausgesetzt entspricht dies einer nötigen Wärmetauschfläche von 0,65 m² für eine Anlage mit einem Durchsatz von 5 kg/h. Die Auslegung der Wärmetauscherflächen scheint also richtig zu sein; die durchgeführten Versuche bestätigten dies. Die Kühlleistung der Wärmetauscher reicht aus, um die Pyrolyse-Gase von ca. 500°C auf Raumtemperatur beziehungsweise auf 30-35°C herunterzukühlen.

Tabelle 12: Technische Daten des Pyrolyse-Öl Sammlers

Länge Sammlerrohr	550	[mm]
Durchmesser Sammlerrohr	159	[mm]
Wandstärke Wärmetauscherrohr	3	[mm]
Flanschgrößen	DN 100	[-]
Flanschanschlussrohre	139	[mm]
Ablasshahnanschluß	1/2	[Zoll]
Quenchreservoiranschluss	3/8	[Zoll]
Thermoelementanschluss	3/8	[Zoll]
Tauchrohrbypass	1/2	[Zoll]
Verbindungsflansch	DN 125	[-]
Gesamtvolumen	0,011	[m³]
Füllvolumen Sammler	ca. 0,006	[m³]

Die Quenchflüssigkeit wird mit Hilfe einer Exzenterschneckenpumpe in die Düsenflansche des Strahlwäschers gepumpt. Die Pumpe der Firma *seepex* ist in Abbildung 25 gezeigt, ihre technischen Daten finden sich in Tabelle 13. Die Pumpe hat eine digitale Trockenlauf-Schutz-Einrichtung (TSE), hierfür ist die vormontierte Temperaturmessstelle aktiviert und das entsprechende Steuergerät in den Schaltschrank der Pyrolyseanlage integriert worden.

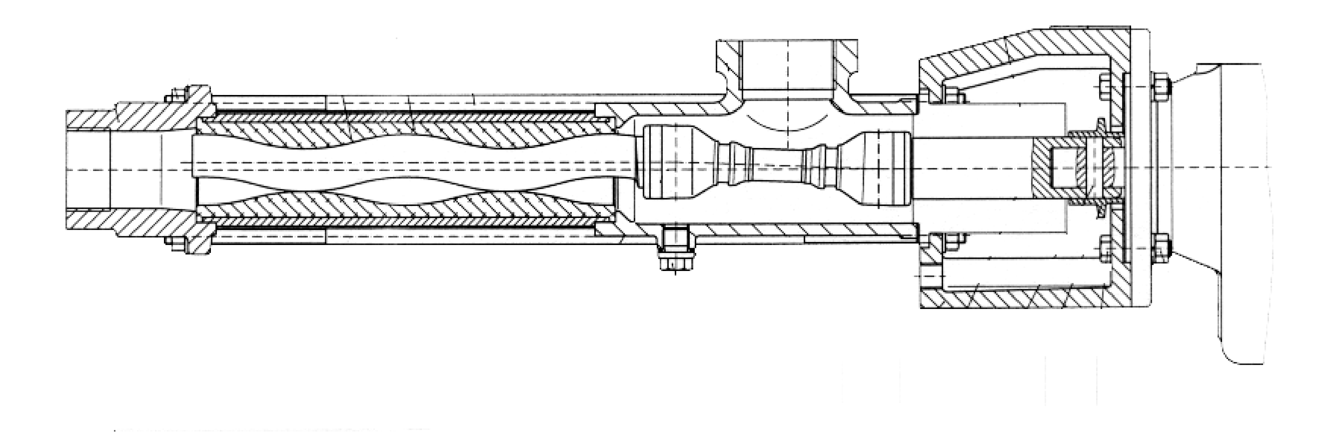


Abbildung 25: *Seepex*-Exzenterschneckenpumpe, ohne Motor und Regelungsgetriebe

Tabelle 13: Technische Daten der seepex-Exzenterschneckenpumpe

Allgemeine Angaben		
Hersteller	seepex	[-]
Baureihe	BN	[-]
Baugröße	5	[-]
Druckstufe	12	[-]
Fließrichtung	linksdrehend	[-]
Spannung	220-240	[V]
Frequenz	50-60	[Hz]
Fördergut		
Feststoffverträglichkeit	5	[%]
max. Feststoffgröße	1	[mm]
Zusammensetzung	Kohlenwasserstoff	[-]
Leistungsdaten		
Förderstrom	100-598	[l/h]
Pumpendrehzahl	100-400	[UpM]
Druck im Druckanschluss	10,0-12,0	[bar]
Saughöhe	2-4	[m]
Leistungsbedarf	0,62	[kw]
Werkstoffe		
Rotor	1.2436	[-]
Stator	NBR Perbunan	[-]
Sicherheitseinrichtungen		
Trockenlaufschutzeinrichtung	TSE 230AC	[-]

Die Quenchflüssigkeit, mit welcher der Strahlwäscher betrieben werden soll, darf nicht wesentlich mit Pyrolyse-Öl mischbar sein und muß sich im Strahlwäscher schnell vom Produktöl abtrennen. Hierfür wurde ein handelsübliches iso-Parafin-Gemisch des Herstellers *EXXON* verwendet. Es erfüllt nahezu alle Anforderungen an eine Kühlflüssigkeit, die direkt mit heißen Pyrolyseprodukten in Kontakt kommt. Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Eigenschaften der Quenchflüssigkeit

Hersteller	Exxon	[-]
Typ	Isopar V	[-]
Siedebeginn	270,0-280,0	[°C]
50%-Siedepunkt	280,0	[°C]
Siedeende	305,0-320,0	[°C]
Flammpunkt	115	[°C]
Viskosität (25°C)	15,54	[cSt]
Viskosität (40°C)	7,00	[cSt]
Dichte (15°C)	0,823	[kg/dm³]
Dielektrizitätskonstante (25°C)	2,092	[-]
Aromatengehalt	0,2	[m%]
Benzolgehalt	< 1	[mg/kg]
Schwefelgehalt	5,0	[mg/kg]

5.3.5.2 Einbau eines Intensivkühlers

Bei einer Gasaustrittstemperatur von bis zu 35°C nach den Elektrofiltern ist es möglich, dass nicht alle leichtflüchtigen Verbindungen und sämtliches Wasser aus dem Gasstrom abgeschieden werden. Daher war es nötig einen Intensivkühler den E-Filtern nachzuschalten. Der Intensivkühler ist als Schlangenkühler ausgeführt. Der Kühler wird durch einen mit Ethanol befüllten Kryostaten bei einer Temperatur von ca. 0 bis -4°C betrieben. Der Intensivkühler ist aus *QVF*-Laborteilen des Typs DE 2 aufgebaut und hat eine Wärmeaustauschfläche von 0,3 m² und einen maximale Kühlmediumdurchsatz von 1000 kg/h bei einem maximalen Kondensatdurchsatz von 12 kg/h.

5.4 Kurzbeschreibung der modifizierten LWS-Holz

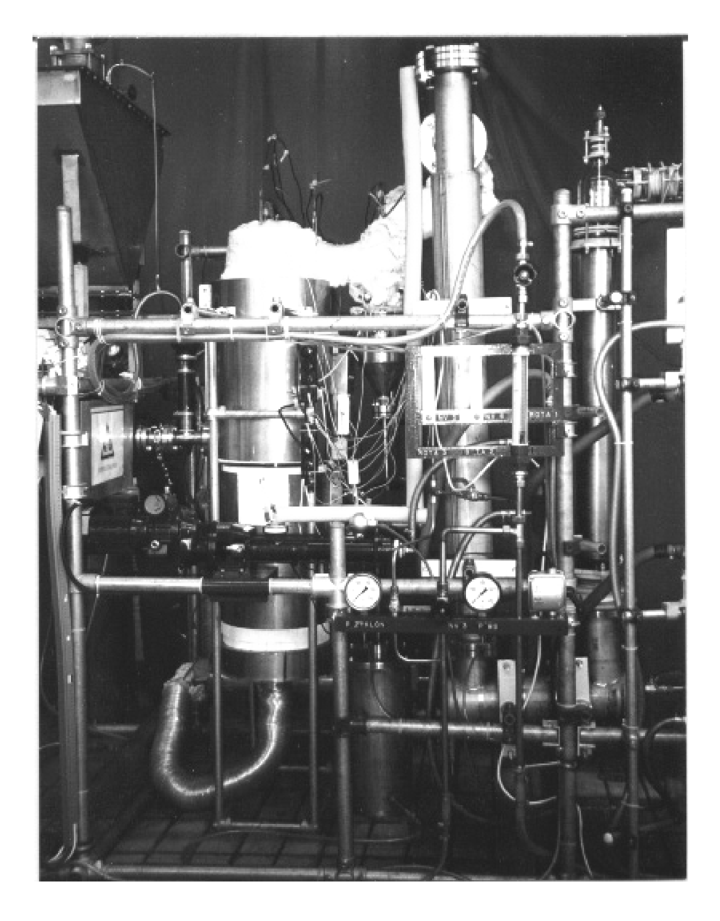


Abbildung 26: Foto der modifizierten LWS-Holz

Das Anlagenprinzip wurde bereits weiter oben hinreichend erläutert. An dieser Stelle soll lediglich auf die wesentlichen Änderungen der Anlage in Abbildung 26 und Abbildung 27 eingegangen werden. Nach dem Abscheiden der Feinstaubpartikel im dualen Zyklonsystem (5) werden kondensierbare Pyrolyseprodukte in einem Strahlwäscher (9) abgeschieden. Der Strahlwäscher kühlt die heißen Pyrolysegase direkt mit Hilfe einer Quenchflüssigkeit aus einem Reservoir (7). Die Quenchflüssigkeit wird vor dem Eintritt in den Strahlwäscher durch einen Wärmetauscher (8) auf ca. 15°C vorgekühlt. Die Quenchflüssigkeit wird ständig durch eine Excenterschneckenpumpe verlustfrei im Kreis geführt. Sie ist nicht wesentlich mit Pyrolyseöl mischbar und trennt sich im Strahlwäscher schnell vom Produktöl. Mit etwa 20-35°C gelangen die nicht kondensierbaren Gase zusammen mit den bei der Pyrolyse entstandenen Aerosolen (Nebel) in die Elektrofilter (10), in dem eine vollständige Abscheidung von Feinstkohle und flüssigen Teilchen stattfindet. Übrig bleibt eine Gasfraktion, die zunächst noch einen Intensivkühler (0°C) (11) passiert und anschließend mit

Hilfe eines Verdichters als Kreisgas in den Reaktor über die Vorheizer (14), (15) zurückgefördert wird.

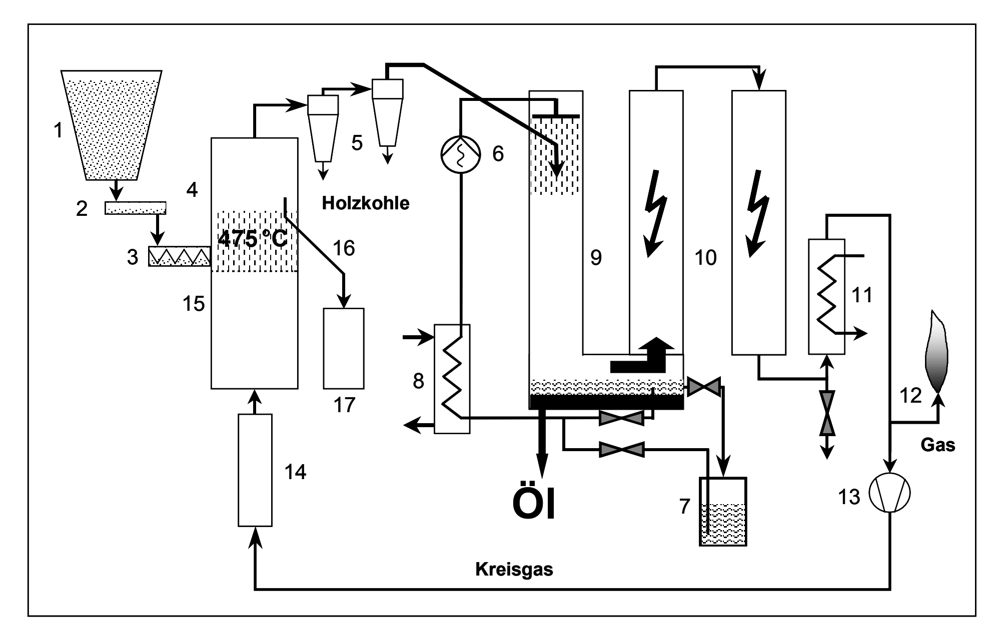


Abbildung 27: Modifizierte LWS-Holz: (1) Silo, (2) Vibrationsrinne, (3) Eintragsschnecke, (4) Wirbelbettreaktor, (5) Zyklone, (6) Pumpe, (7) Reservoir für Quenchflüssigkeit, (8) Wärmetauscher, (9) Strahlwäscher, (10) Elektrofilter, (11) Intensivkühler, (12), Fackel, (13) Verdichter, (14) Gasvorwärmer 1, (15) Gasvorwärmer 2, (16) Überlaufrohr, (17) Überlauftonne

5.5 Die Laborwirbelschichtanlage LWS-LP

Das Pyrolyseverfahren für Biomasse der Universität Waterloo in Kanada, der sogenannte Waterloo-Fast-Pyrolysis-Process (WFPP) wurde mit dem Ziel der Maximierung der Ausbeute an Pyrolyse-Öl entwickelt. Seit Beginn der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wird dort unter der Leitung von SCOTT an dem Verfahren gearbeitet. [72] [75] [89] [152] [180] [181] Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in mehr als 100 Publikationen, Tagungsbeiträgen, Berichten und Patenten veröffentlicht. Einige davon wurden bereits in der vorliegenden Arbeit zitiert. Das Verfahren besteht im Wesentlichen aus einem stationären Wirbelschichtreaktor, der mit Sand als Wirbelmedium betrieben wird. Abbildung 28 zeigt ein Foto der Anlage bei Versuchsbetrieb, schematisch ist das Verfahren in Abbildung 29 gezeigt.

Abbildung 28: Foto der LWS-LP (WEPP)

Aufenthaltszeiten von dem Wirbelmedium, der Kohle und den kondensierbaren und nicht kondensierbaren Pyrolyse-Gasen sind entkoppelt, d.h. die Aufenthaltszeit der Biomassepartikel ist selbstregulierend. Die Variationsmöglichkeit des Biomasse/Sand-Verhältnisses im Reaktor ist besonders groß, sie reicht von 1:200 bis 1:2000. Gasaufenthaltszeiten im Reaktor sind sehr kurz, typischerweise < 1 s. Wie bei allen Wirbelschichtreaktoren ist die Wärmeübertragung und die Durchmischung im Reaktor sehr gut. Der Feinanteil der Kohle im Pyrolyseöl ist sehr niedrig, da kein so starker Abrieb wie bei den Ablativ-Pyrolyse-Verfahren stattfindet.

Das Waterloo Verfahren unterscheidet sich vom Hamburger Wirbelschichtverfahren im wesentlichen durch das Reaktordesign. Der Waterloo Reaktor ist im Verhältnis zu seinem Querschnitt schlanker gebaut als der Wirbelschichtreaktor des Hamburger Verfahrens und hat damit ein größeres Freeboard. Weiterhin besteht ein Unterschied in der Abführung der Kohlepartikel aus dem Reaktionsraum. Der Hamburger Wirbelschichtreaktor besitzt ein Überlaufrohr mit dem die Partikel abgeschieden werden. Der Waterloo Reaktor ist nach dem „Blow through"-Design ausgeführt, Holzkohlepartikel werden mit dem Pyrolysegasstrom mitgeführt und über Zyklone außerhalb des Reaktors abgeschieden.

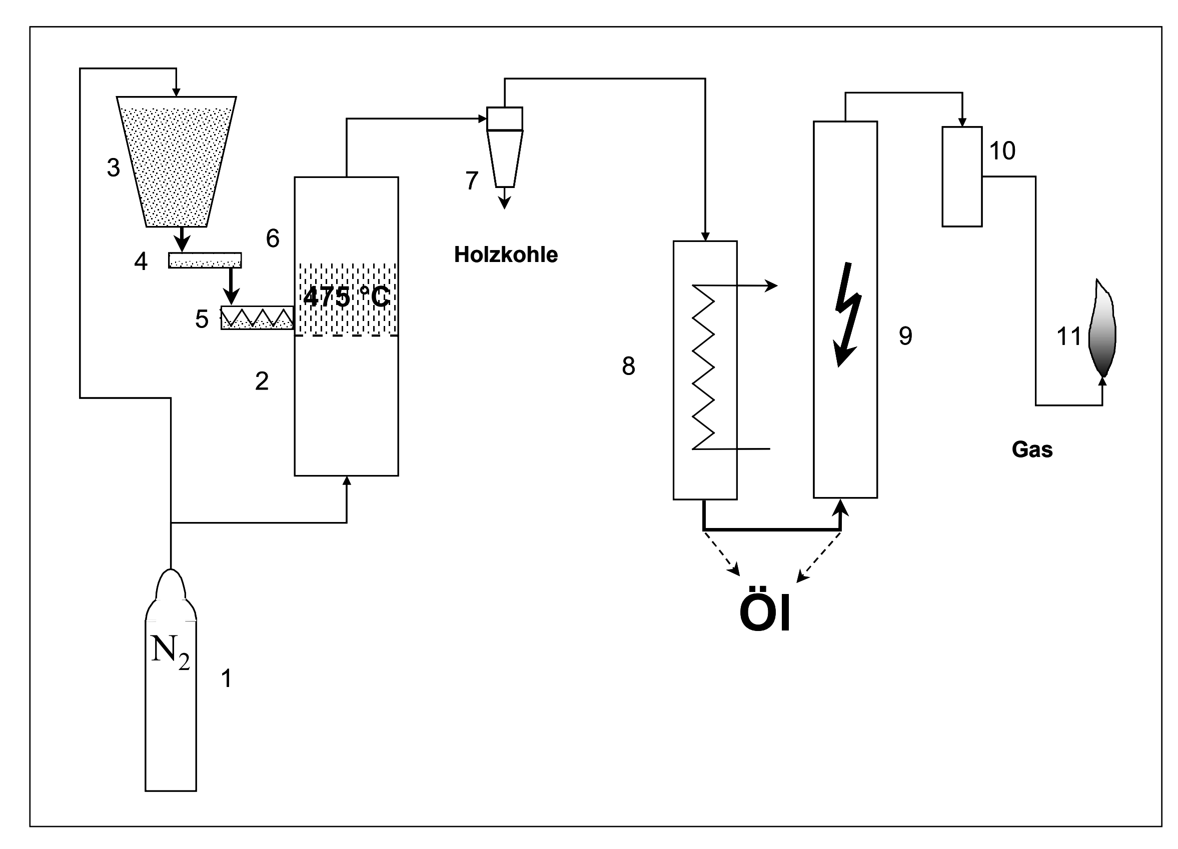


Abbildung 29: LWS-LP nach dem Waterloo-Fast-Pyrolysis-Process (WFPP): (1) Inert-Gas Versorgung, (2) Gasvorwärmzone (3) Silo, (4) Vibrationsrinne, (5) Eintragsschnecke, (6) Wirbelbettreaktor, (7) Zyklon, (8) Intensivkühler, (9) Elektrofilter,(10) Ethanol-Waschflasche (11) Abgas-Fackel

Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang es, die Ausbeute an Pyrolyseöl auf bis zu 76 % zu erhöhen. Die Anlagengröße und damit der Durchsatz konnte ausgehend von einer kleinen Laborpyrolyseanlage mit 50-100 g/h Durchsatz und einer Technikumsanlage mit 1-3 kg/h Durchsatz bis zu einer Pilotanlage mit 200 kg/h Durchsatz gesteigert werden. Die Pilotanlage wurde in der Nähe von La Coruna, in Spanien erbaut und wurde dort einige Jahre von der *Union Fenosa*, dem drittgrößten spanischen Energielieferanten, betrieben. Gegenwärtig ist die Anlage stillgelegt Kleinere Laborpyrolyseanlagen dieses Verfahrens stehen mittlerweile in einigen Universitäten und Forschungseinrichtungen in Europa und Nordamerika. Das Verfahren hat sich zu dem bislang erfolgreichsten Biomasse-Pyrolyseverfahren entwickelt. Die Firma *DynaMotive* aus Kanada betreibt mittlerweile eine Anlage mit einem Durchsatz von 10 t/d bei der *BC Research Inc.* in Vancouver, Kanada. [182]

5.5.1 Verwendung eines Rohrreaktors in der LWS-LP

Für schlecht förderbare Eintragsgüter wie z.B. Flachsfasern, die weder über das Standardeintragssystem wie oben beschrieben gefördert, noch mit Hilfe eines Wirbelschichtreaktors pyrolysiert werden können, wurde ein Rohrreaktor aufgebaut.

Der in Abbildung 30 dargestellte Rohrreaktor aus Quarzglas ist mit einem Kugelschliff an die (weiter oben beschriebenen) Kondensationsgeräte der LWS-LP angeschlossen. Das zu pyrolysierende Gut wird diskontinuierlich in das Reaktionsrohr eingebracht und pyrolysiert. Versuche mit dem Rohrreaktor werden weiterhin so durchgeführt, wie sie bei der Versuchsdurchführung mit der LWS-LP im Methoden-Teil beschrieben sind. Die technischen Daten des Rohrreaktors finden sich in Tabelle 15.

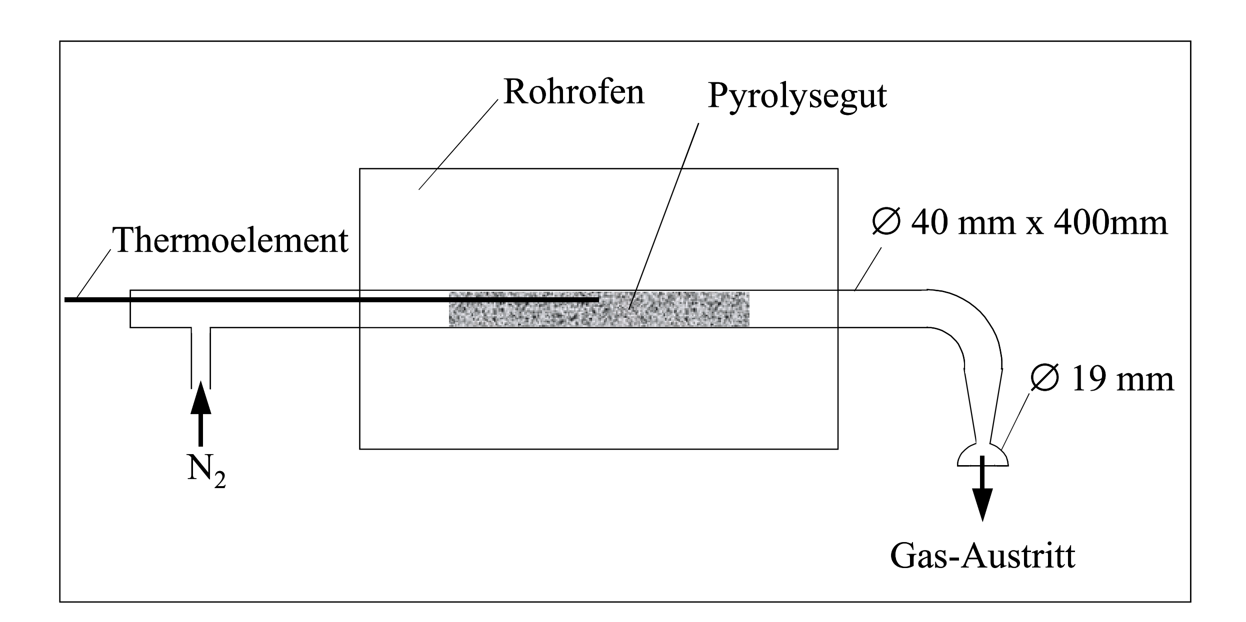


Abbildung 30: Schema des Rohreaktor

Tabelle 15: Technische Daten des Rohrreaktors

Heizung		
Hersteller	Lina	[-]
Modell	High-Therm	[-]
Typ	FRHT40/250	[-]
max. Temperatur	1100	[°C]
Leistung	0,7	[kW]
Anschluß	230	[V]
max. beheizte Länge	345	[mm]
Reaktionsrohr		
Werkstoff	Quarzglas	[-]
Durchmesser	40	[mm]
Gesamtlänge	400	[mm]

5.6 Bau einer Pyrolyse-Öl Filtrationsanlage

Trotz genauer Auslegung aller Bauteile der LWS-Holz kann es während des Versuchsbetriebs dazu kommen, dass Feststoffpartikel in den Strahlwäscher und damit in das Pyrolyse-Öl gelangen. Für die Endverbraucher ist ein Pyrolyse-Öl mit hohem Feststoffanteil jedoch nicht akzeptabel. Beispielsweise können Partikel > 20 µm bei der Verbrennung von Pyrolyse-Öl in Motoren und Turbinen einen großen Verschleiß hervorrufen. Eine der wichtigsten Anforderungen an Pyrolyse-Öl ist demnach die absolute Menge und Größenverteilung von Feststoffpartikeln im Öl. Um ein klares, rot-braun gefärbtes Öl zu erhalten, ist es nötig, die Partikelgröße auf etwa 2 µm zu reduzieren. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Pyrolyse-Öl Filtrationsanlage gebaut, die in mehreren Filtrationsschritten alle Feststoffpartikel von 3 mm bis 2 µm aus dem Öl herausfiltert. Ein einfaches Schema der Filtrationsanlage ist in Abbildung 31 dargestellt.

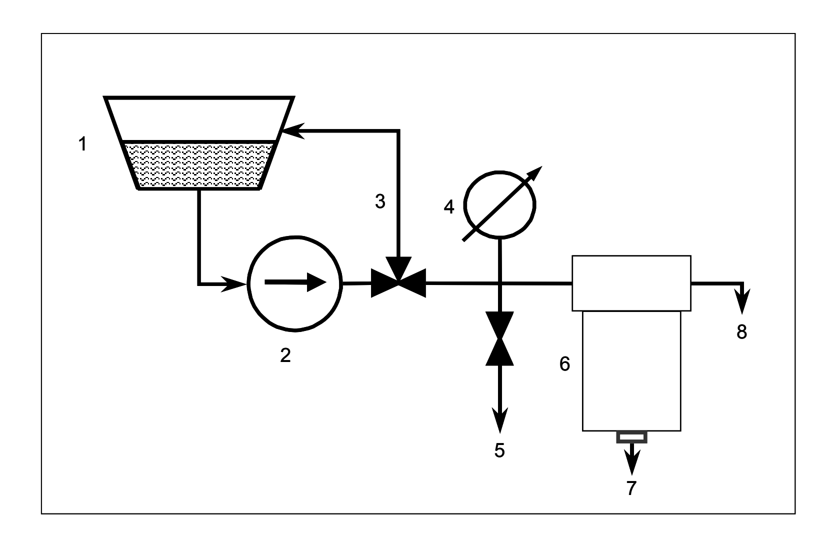


Abbildung 31: Schema der Filtrationsanlage für Pyrolyse-Öl: (1) Pyrolyse-Öl Reservoir, (2) Kolbenpumpe, (3) Bypass-Leitung, (4) Manometer, (5) Entspannungsventil, (6) Filter-Kartusche, (7) Ölschlamm-Ablassschraube, (8) Öl-Austritt

Das Pyrolyse-Öl fließt vom Reservoir (1) zur Hochdruckpumpe (2). Anschließend passiert es ein Drei-Wege-Ventil, an dem der Bypass (3) angeschlossen ist. Es passiert weiterhin ein zweites Drei-Wege-Ventil mit Anschluss für ein Manometer (4) und ein Nadelventil für den Druckablass (5). Das Pyrolyse-Öl tritt dann in das eigentliche Filtersystem (6), bestehend aus einen Filterkopf, einer Einschraubhülse für den Öl-Schlamm-Ablass (7) und einer Drahtgewebe-Filterkartusche ein. Das gefilterte Pyrolyse-Öl tritt am Ende der Anlage aus dem Öl-Auslass (8) aus. Die gesamte Filteranlage ist bis auf das Motor- und Getriebegehäuse und den Pumpenkolben aus Edelstahl gefertigt.

Zum Fördern der teils hochviskosen Pyrolyse-Öle wird eine Hochdruck-Dosierpumpe der Firma *BRAN+LÜBBE* verwendet. Die technischen Daten der Pumpe finden sich in Tabelle 16. Die Pumpe ist als Keramik-Kolbenpumpe für Teerbrei ausgeführt und besitzt ein manuell verstellbares Regelungsgetriebe für die Hubverstellung. Die Fördermenge ist abhängig von der Hublängeneinstellung der Dosierpumpe und kann nach Gleichung 3 leicht berechnet werden, da die Hublänge am Handrad des Getriebes angezeigt wird. [183]

$$\dot{V} = A * h * n$$

Gleichung 3: Dosierpumpenformel (A = Kolbenfläche, h = Hublänge, n = Hubfrequenz)

Tabelle 16: Technische Daten der Dosierpumpe

Pumpenkopf		
Fördermedium	Teerbrei	[-]
Kolbendurchmesser	12	[mm]
Zylindervolumen	3,39	[cm^3]
max. Hublänge	30	[mm]
max. Hubfrequenz	6000	[Hübe/h]
max. Förderstrom	20,3	[l/h]
max. Betriebsdruck	200	[bar]
max. Betriebstemperatur	150	[°C]
Bauart Ventile	Kugel	[-]
Anschlüsse		
Saug- und Druckstutzen	DN 8	[-]
Werkstoffe		
Pumpengehäuse	1.4571	[-]
Leitungen	1.4571	[-]
Kolben	Aluoxid	[-]
Ventilgehäuse	1.4581	[-]
Stopfbuchsenpackung	N1	[-]
Motor		
Leistung	0,37	[kW]
Spannung	220	[V]
Frequenz	50	[Hz]

Das Filtersystem selbst besteht aus einem Edelstahl- Hochdruck-Einfachfilter der Firma *Friederichs-Filtersysteme-GmbH*, in das verschiedene Filterelemente eingesetzt werden können. Die Filterelemente sind mit einer O-Ring Viton Dichtung abgedichtet und mit Gewebedraht verschiedener Filterfeinheit bespannt. Die nominale Filterfeinheit der drei nacheinander zu verwendenden Filter ist 35, 10 und 2 µm.

6 Übersicht über alle durchgeführten Pyrolyse-Versuche

Die nachfolgenden Kapitel beschreiben die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen sowie alle Pyrolyseversuche inklusive der Ergebnisse sowie der anschließenden Diskussionen und Schlussfolgerungen. Die Tabelle 17 gibt Auskunft über die Bezeichnung und die eingesetzten Eintragsgüter der Pyrolyseversuche. Die Versuche TP TP1 bis TP24 sind vor Beginn der Dissertation, die Versuche TP24 bis TP28 sowie TP30 bis TP38 im Rahmen eines anderen Promotionsvorhabens und die Versuche TP47 und TP47 im Rahmen eines EU-Forschungsvorhabens durchgeführt worden. Die eben genannten Versuche sind daher nicht Bestandteil der vorliegenden Dissertation.

Tabelle 17: Übersicht über alle durchgeführten Pyrolyse-Versuche

Versuchbezeichnung/Nummer		Eintragsgut
Versuche mit der LWS-Holz		
TP	29	Bambus
TP	39	Buchenholz
TP	40	Buchenholz
TP	41	Buchenabfall
TP	42	Buchenabfall
TP	43	Faserschlamm
TP	44	Buchenholz getrocknet (5d)
TP	45	Buchenholz getrocknet (1d)
TP	48	Faserplatten (Athlon)
TP	49	BAV-Altholz
TP	50	Faserplatten (Athlon)
TP	51	BAV-Altholz
TP	52	Faserplatten (mit Meteon)
TP	53	Buchenholz (Wirbelmaterial: Blähschiefer)
Versuche mit der LWS-LP		
LP	F1	Flachsfasern

7 Pyrolyse von Buchenholz (Referenz)

7.1 Einleitung

Für die Bewertung der Ergebnisse von Pyrolyse-Versuchen mit den verschiedenen Biomasse-Eintragsgütern ist es erforderlich, Bezugsgrößen festzulegen. Da Buchenholz als typischer Vertreter der Laubhölzer besonders geeignet ist für die Umsetzung in Flash-Pyrolyseanlagen und die Produkte der Buchenholz-Pyrolyse besonders gut qualitativ und quantitativ bestimmbar sind, wurde Buchenholz als „Standard-Eintragsgut“ festgelegt. Im Laufe der

nachfolgenden Betrachtungen zu den Pyrolysen verschiedenartigster Eintragsgüter und der Bewertung ihrer Produkte und deren Qualität soll der in diesem Kapitel vorgestellte Buchenholz-Pyrolyse-Versuch TP44 als „Referenzversuch“ herangezogen werden. Als „Qualitätsmerkmale“ sollen hier die relative Menge des betrachteten Pyrolyse-Produkts, seine Eigenschaften und seine Einzelbestandteile betrachtet werden.

Der Referenzversuch soll hier losgelöst von einer eindeutigen Fragestellung vorgestellt werden, eine detaillierte Diskussion erfolgt nicht. Die Tabellen und Abbildungen werden nahezu umkommentiert gezeigt. Im Laufe der vorliegenden Arbeit wird jedoch immer wieder auf den im Folgenden beschriebenen Versuch Bezug genommen werden.

Alle Massenbilanzen sind auf trockenes Eintragsgut berechnet (atro = absolut trocken), d.h. korrigiert um die Eintragsgutfeuchte. Die Bilanzen der einzelnen Pyrolyse-Öl Komponenten sind auf den rein organischen Anteil bezogen, d.h. ohne den Wasseranteil und anorganische Bestandteile.

7.2 Ergebnisse

Mit Hilfe des im Allgemeinen Teil vorgestellten Hamburger-Wirbelschichtverfahrens wurde Buchenholz mit der LWS-Holz pyrolysiert. Das Eintragsgut wurde entsprechend den Anforderungen vorbereitet (Korngröße, Feuchtegehalt). Das untersuchte Buchenholzkontingent wurde von der Firma *J. Rettenmaier & Söhne GmbH & CO, JRS Faserstoff-Werk* bezogen. Die Spezifikationen des Rettenmeier-Buchenholzes sind in Tabelle 18 aufgelistet. Die Eigenschaften des Eintragsgutes nach der Vorbereitung sind in Tabelle 19 und in Abbildung 32 dargestellt.

Tabelle 18: Spezifikationen des Rettenmeier-Buchenholzes

Rohstoff:	Laubholz
Typ:	Buche *(Fagus sylvatica L.)*
Bezeichnung:	LIGNOCEL HBK 1500-3000
Farbe:	hellbraun
Struktur:	kubisch
Korngröße:	2,0-2,5 [mm]
Glührückstand (850°C/4h):	1 [%]
Schüttgewicht:	270-330 [g/l]
Wassergehalt:	9,1 [%]

Tabelle 19: Eigenschaften des Eintragsguts Buchenholz

Eintragsgut	[-]	Buchenholz
Zusatzbezeichnung	[-]	Referenz TP44
Korngröße	[mm]	1-3
Glührückstand atro	[m%]	0,58
Eintragsgutfeuchte	[m%]	5,44
Elementaranalyse		
C	[m%]	36,62
H	[m%]	8,54
N	[m%]	0,27
O*	[m%]	54,57
Heizwert	[MJ/kg]	15,66

* Differenz zu 100%

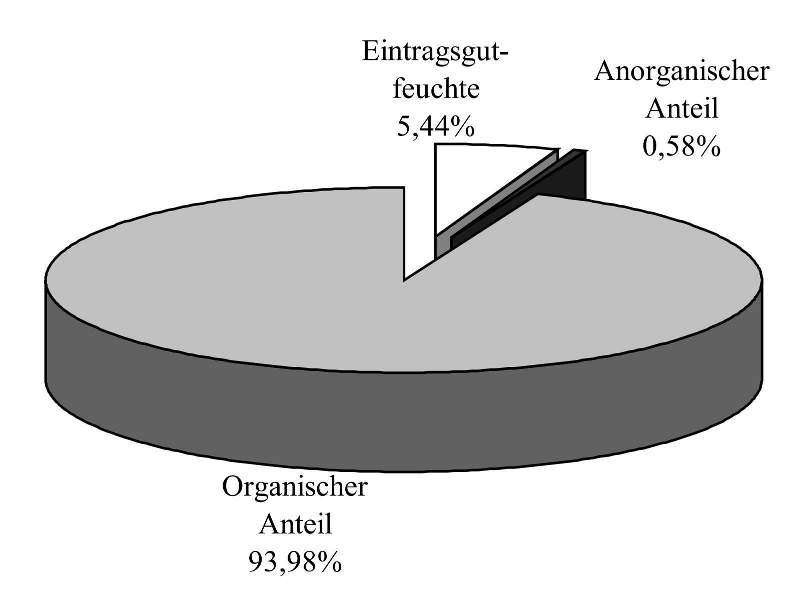


Abbildung 32: Zusammensetzung von Rettenmeier-Buchenholz

Tabelle 20: Versuchsparameter von TP44

Versuchsbezeichnung	[-]	TP 44
Reaktor-Temperatur	[°C]	476
Reaktor-Temperatur	[K]	749
Eintragsgut	[-]	Buchenholz
Wirbelgut	[-]	Quarzsand
Korngröße Wirbelgut	[mm]	0,3-0,5
Dichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	2530
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0032
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1873
Reaktorvolumen	[m³]	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0108
Versuchsdauer	[min]	161
Durchsatz	[g/h]	3727
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	6,24
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	15,44
Verweilzeit im Reaktor	[s]	2,52
Einwaagen		
Eintragsgut	[g]	10000
Eintragsgut atro	[g]	9456
org. Eintrag	[g]	8887
org. Eintrag	[m%]	93,98
Wirbelgut	[g]	6000
Summe Einwaagen	[g]	16000

Das Eintragsgut Rettenmeier-Buchenholz ließ sich problemlos mit der LWS-Holz umsetzen. Zur Sicherheit wurde jedoch die mögliche maximale Durchsatzleistung der Anlage nur zu 66% ausgenutzt. Die Versuchsparameter des Referenz-Versuches TP44 entsprechen denen des Buchenholz-Versuches TP44, diese sind in Tabelle 20 dargestellt.

Die Produktausbeuten der Pyrolyse von Rettenmeier-Buchenholz sind in Tabelle 21 aufgelistet und Abbildung 33 graphisch gezeigt.

Tabelle 21: Massenbilanz von TP44 (Pyrolyse von Rettenmeier-Buchenholz, atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		
Pyrolyse-Öl	[g]	6918,40
Pyrolyse-Öl atro	[g]	6374,40
Wasser im Öl	[g]	1803,99
Wassergehalt Öl	[m%]	30,84
Reaktionswasser	[m%]	29,49
Glührückstand Öl	[m%]	0,04
Organischer Anteil am Öl	[g]	4331,60
Organischer Anteil am Öl	[m%]	62,61
Auswaagen Feststoffe		
Reaktorrückstand	[g]	2259,80
Überlauftonne	[g]	4989,40
Zyklon 1 Rückstand	[g]	70,50
Zyklon 2 Rückstand	[g]	46,40
Rest aus Reinigung	[g]	148,41
Summe Feststoffe ohne Sand	[g]	1514,51
Auswaage Gas*	[g]	1567
Mittlere Gasdichte	[kg/m³]	0,85
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[m³]	1,84
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[l]	1840

* Differenz zu 100% Bilanzschluss

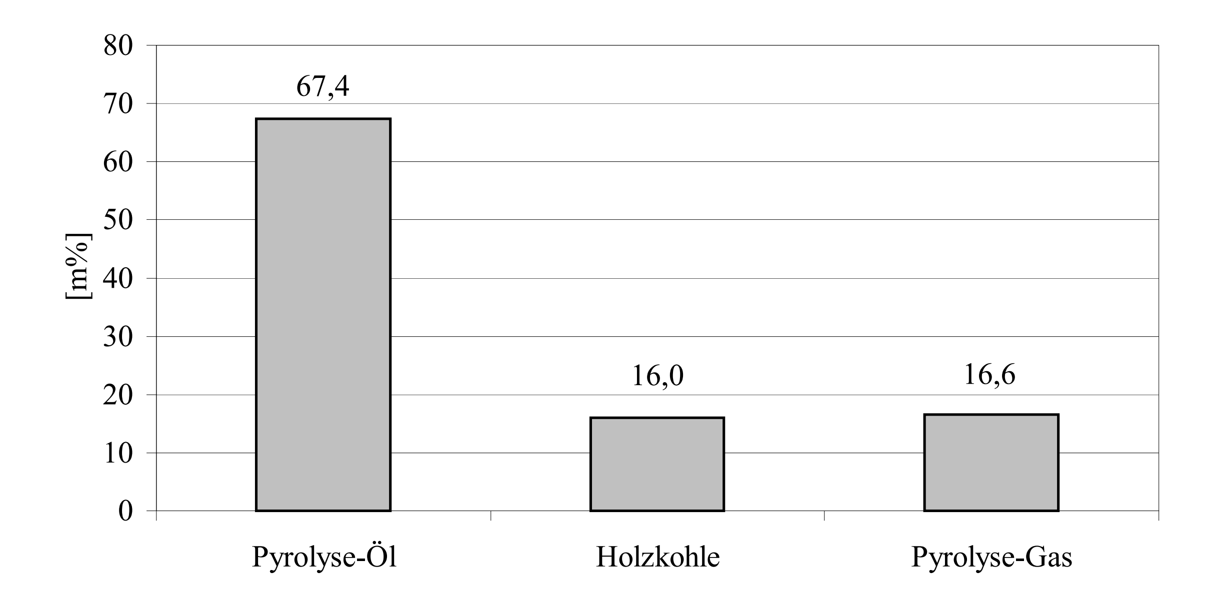


Abbildung 33: Massenbilanz von TP44 (Pyrolyse von Rettenmeier-Buchenholz, atro)

Das bei der Pyrolyse von Buchenholz entstehende Gas hat die in Tabelle 22 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet werden.

Eine Zusammenfassung der chemischen Gruppen der Einzelkomponenten des Buchenholz-Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 23 gezeigt.

Die Zusammensetzung des organischen Anteils des Buchenholz-Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 24 und Tabelle 25 detailliert aufgelistet. Die thermische Abbaureaktion von Cellulose zu Hydroxyacetaldehyd (2,82m%) ist die Konkurrenzreaktion zur Bildung des kommerziell wertvollen Lävoglukosan (3,25m%).

Tabelle 22: Zusammensetzung der Gasfraktion der Buchenholz-Pyrolyse

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	33,01
	Kohlendioxid	CO_2	53,58
	Methan	CH_4	7,58
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	1,86
	Ethen	C_2H_4	0,79
	Ethin	C_2H_2	0,83
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,78
	Propen	C_3H_6	0,02
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,12
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,04
	cis-Buten	C_4H_8	0,13
	trans-Buten	C_4H_8	0,14
	iso-Buten	C_4H_8	0,10
Andere	Wasserstoff	H_2	0,48
	Sauerstoff*	O_2	0,19
	Stickstoff*	N_2	0,36
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Tabelle 23: Zusammensetzung der Ölfraktion der Buchenholz-Pyrolyse (Übersicht, org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	8,15
Aldehyde	0,27
Aromaten	4,09
Furane	2,42
Guajacole	1,98
Ketone	9,34
Phenole	0,37
Pyrane	0,21
Zucker	3,51
Syringole	5,83
Summe aller quantifizierten org. Verbindunger	36,16

PISKORZ et al. haben bereits Mitte der 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts Einzelkomponentenanalysen von Pyrolyse-Ölen verschiedener Eintragsmaterialien publiziert. Pappelholz Pyrolyse-Öl zeigte Massenanteile von 4,3m% Essigsäure, 8,9m% Hydroxyacetaldehyd, 2,9m% Hydroydpropanon u.a. [184] [185] Eine übersichtliche Zusammenfassung findet sich bei KAMINSKY. [186]

Tabelle 24: Zusammensetzung der Ölfraktion der Buchenholz-Pyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 1

Alkohole	0,27
1,2-Ethandiol	0,27
Aldehyde	4,09
Hydroxyacetaldehyd*	2,82
3-Hydroxypropanal*	1,27
Furane	2,42
2-Furaldehyd*	1,27
Dihydromethylfuranon*	0,17
γ–Butyrolacton*	0,22
(5H)-Furan-2-on*	0,47
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd*	0,16
5-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,13
Guajacole	1,98
Guajacol*	0,21
4-Methylguajacol*	0,23
4-Ethylguaiacol*	0,09
4-Vinylguajacol**	0,27
Eugenol*	0,07
4-Propylguaiacol*	0,01
Isoeugenol (cis)*	0,06
Isoeugenol (trans)*	0,28
Vanillin*	0,28
Homovanillin**	0,13
Acetoguajacon*	0,09
Guajacylaceton*	0,07
Coniferylaldehyd*	0,17
Ketone	9,34
Hydroxypropanon*	6,18
1-Hydroxy-2-butanon*	1,91
2-Cyclopentene-1-on	0,52
2-Methyl-2-cyclopentene-1-on	0,09
Dimethyl-2-cyclopentene-1-on	0,10
2-Hydroxy-1-methyl-1-Cycolpentene-3-on	0,54
Phenole	0,37
Phenol*	0,13
o-Cresol*	0,11
m-Cresol*	0,04
p-Cresol*	0,08
	0,00
	0,00
	0,00

Tabelle 25: Zusammensetzung der Ölfraktion der Buchenholz-Pyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 2

Komponente	[m%]
Pyrane	0,21
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,21
Zucker	3,51
1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose*	0,26
Lävoglukosan*	3,25
Syringole	5,83
Syringol*	0,71
4-Methylsyringol*	0,55
4-Ethylsyringol*	0,19
4-Vinylsyringol*	0,72
4-Allyl- and 4-Propylsyringol*	0,47
4-Propenylsyringol (cis)*	0,26
4-Propenylsyringol (trans)*	1,12
Syringaldehyd*	0,46
Homosyringaldehyd*	0,07
Acetosyringon*	0,23
Syringylaceton*	0,13
Isomer von Sinapylalkohol*	0,37
Sinapylalkohol (cis)*	0,44
Propiosyringon	0,06
Dihydrosinapylalkohol	0,06
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen	36,16

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktr urch Referenzsubstanz ermittelt

Für eine Abschätzung des Nutzens von Buchenholz-Pyrolyse-Öl als Energieträger muß der Heizwert des ursprünglichen Eintragsgutes mit der Energiedichte des Pyrolyse-Öls verglichen werden. Der jeweilige Heizwert lässt sich leicht mit der *Dulongschen-Formel*, wie im Methoden-Teil beschrieben, berechnen. Die hierfür nötigen elementaranalytischen Daten und die daraus errechneten Heizwerte sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Elementaranalysen und Heizwert von Buchenholz und Buchenholz-Pyrolyse-Öl

		Rettenmeier-Buchenholz	Buchenholz-Pyrolyse-Öl
Element	Formelzeichen	[m%]	[m%]
Kohlenstoff	C	45,88	81,99
Wasserstoff	H	6,08	3,68
Stickstoff	N	0,22	0,33
Sauerstoff*	O	47,82	14,00
Heizwert	[MJ/kg]	15,66	30,51

*Berechnet als Differenz

Alle Pyrolyseprodukte wurden mit den im Methoden-Teil beschriebenen physikalisch/chemischen Methoden analysiert. Zusätzlich wurden von Herrn Schwarz an der BFH Inductiv-Coupled-Plasma Messungen (ICP) zur Bestimmung des Schwermetallgehaltes des Pyrolyse-Öls durchgeführt. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der ICP-Messungen des Buchenholz-Pyrolyse-Öls (TP44) zusammengestellt.

Weitere Eigenschaften der Pyrolyse-Produkte sind in Tabelle 27 gezeigt. Die zur Bestimmung der Werte nötigen Methoden sind im Methoden-Teil der vorliegenden Arbeit näher erläutert.

Tabelle 27: Weitere Eigenschaften der Pyrolyse-Produkte

	Carbonyl-gruppen-gehalt	Glüh-rückstand	Viskosität bei 20°C	Viskosität bei 50°C	ph-Wert	Dichte	Neutralisations-zahl
	[mol/kg]	[m%]	[cSt]	[cSt]	[-]	[-]	[mg KOH/g]
Pyrolyse-Holzkohle	-	28,50	-	-	-	-	-
Pyrolyse-Öl	3,74	0,04	18,77	4,81	2,95	1,151	74,00

Tabelle 28: ICP-Messungen des TP44-Öls

Element	Formelzeichen	TP49-Öl [mg/l]	TP44-Öl [mg/l]
Silber	Ag	0,0560	0,0860
Silber	Ag	0,1790	0,2330
Aluminium	Al	57,7000	1,7000
Bor	B	0,1510	0,0700
Barium	Ba	2,5000	0,3400
Calzium	Ca	123,5000	119,2000
Cadmium	Cd	0,0256	0,0310
Cobalt	Co	0,1910	0,5500
Chrom	Cr	0,4000	0,2827
Kupfer	Cu	0,4000	0,0530
Eisen	Fe	6,3000	0,1000
Gallium	Ga	0,6500	1,1697
Indium	In	0,8600	0,1300
Kalium	K	2,8000	15,9000
Lithium	Li	0,0969	0,0646
Magnesium	Mg	7,7000	9,4000
Mangan	Mn	1,8000	1,2000
Natrium	Na	1,6000	0,4200
Nickel	Ni	0,8290	1,2374
Phosphor	P	7,6000	2,0000
Blei	Pb	2,0000	0,9455
Schwefel	S	4,1000	7,5000
Strontium	Sr	0,3400	0,1000
Zink	Zn	29,4000	0,0400

7.3 Schlussfolgerungen

Vor der Entscheidung, ob die Flash-Pyrolyse eine geeignete Technik für die Verwertung des betrachteten Eintragsgutes ist, steht die Auswertung der Massenbilanz. In jedem Fall ist das erhaltene Pyrolyse-Öl das Produkt mit dem höchsten kommerziellen Wert, wobei es keine Rolle spielt, ob es als Brennstoff für die Produktion von Energie oder als Chemierohstoff genutzt werden soll.

Das Nebenprodukt Holzkohle kann, wenn geringe anorganische Anteile enthalten sind, wie im Allgemeinen Teil dieser Arbeit angesprochen, zur Aktivkohle veredelt werden. Das Pyrolyse-Gas ist das Produkt mit einem geringen Wert, es kann als niederkaloriges Brenngas verwendet werden.

Schlussfolgernd lassen sich für Buchenholz als Eintragsgut und Referenz für andere Biomasse-Pyrolyse-Versuche folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut Rettenmeier-Buchenholz ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen und umsetzen.
- Die Pyrolyse von Buchholz führt zu hohen Ausbeuten an flüssigem Produkt (67,4m%), mit einem hohen Anteil an kommerziell wertvollen Einzelkomponenten wie z.B. Lävoglukosan.
- Die Energiedichte des Buchenholz-Pyrolyse-Öls ist doppelt so hoch wie die Energiedichte des ursprünglichen Eintragsgutes.

8 Pyrolyse von Buchenholz verschiedener Holzfeuchte

8.1 Einleitung

Biomasse enthält Feuchtigkeit. Diese Feuchtigkeit hat einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften und die Qualität von Pyrolyse-Öl. Exemplarisch wurde Buchenholz verschiedener Holzfeuchten pyrolysiert. Frisches Holz kann bis zu 50m%-Anteil aus Wasser bestehen. Es soll hier der Effekt dieses Wassers auf die Pyrolyse untersucht werden. Zusätzlich soll ermittelt werden, welcher Grad der Trocknung vor der eigentlichen Pyrolyse optimal ist. Es gibt viele Gründe, das Eintragsgut für die Pyrolyse vorzutrocknen: Biomasse lässt sich einfach mit Prozess-Abwärme trocknen (unter 150°C). Wird Biomasse jedoch feucht der Pyrolyse bei 475°C ausgesetzt, steigen die Energiekosten erheblich. Der Mehrverbrauch an Heizenergie kann dann sogar zu einem Prozess führen, der ein starkes Gesamtenergie-Defizit aufweist. Sämtliches in den Pyrolyse-Prozess eingebrachtes Wasser wird gemeinsam mit den kondensierbaren Pyrolyse-Produkten als Öl abgeschieden. Ein hoher Wassergehalt im Öl reduziert jedoch den Heizwert des Öls deutlich und führt bei Wassergehalten über 45m% zu einer Phasentrennung des Öls.

Für eine Optimierung in ökonomischer Hinsicht ist es notwendig, die Kapitalkosten verbunden mit einer Eintragsguttrocknung zu senken und im Gegenzug den Wert des Pyrolyse-Öls zu erhöhen. Dieser Wert ist nicht nur durch den Heizwert bestimmt, sondern auch durch die Ausbeute an Pyrolyse-Öl und die Qualität des Öls in Hinblick auf Viskosität, Stabilität usw.. Die Viskosität sinkt erfahrungsgemäß bei Erhöhung des Wassergehaltes im Öl. Bislang ist der Einfluss des Wassergehalts auf die Stabilität des Pyrolyse-Öls wenig erforscht.

Es sind jedoch einige Studien über den Einfluss der Eintragsgutfeuchte in Bezug auf die Pyrolyse-Öl Ausbeute angefertigt worden. So haben GRAY et al. bei der Pyrolyse von Holz mit einer niedrigen Heizrate von 5°C/s und einer Holzfeuchte von 16m% einen Anstieg der Holzkohle-Ausbeute von 31 auf 36m% und einen Anstieg der organischen Ausbeute von 26 auf 28m%, verglichen mit trockenem Material, beobachtet. Die Ausbeuten sind bezogen auf Asche und wasserfreien Eintrag sowie auf Reaktionstemperaturen von 320-460°C. [187] MANIATIS et al. untersuchten diesen Zusammenhang bei höheren Temperaturen, 600-800°C und einer minimalen Heizrate von 100°C/s. Sie fanden bei einer Steigerung der Eintragsgutfeuchte von 0 auf 10m% weniger Holzkohle, weniger Öl und mehr Pyrolyse-Gas. [188] Dies widerspricht den Aussagen von Gray et al.. Beide oben angesprochenen Temperaturbereiche sind jedoch außerhalb der für die Erzeugung von Pyrolyse-Ölen üblichen Temperaturen von 450-500°C.

Die hier vorgestellten Ergebnisse des Effekts von Eintragsgutfeuchte auf die Pyrolyse-Produktausbeuten wurden bei der Standardtemperatur von 475°C für eine maximale Ölausbeute erhalten. Pyrolysiert wurden Eintragsgüter mit einem Feuchtegehalt von nahezu 0 bis zu 10,6m%. Die Versuche TP 39, 40, 44 und 45 wurden wie im Methoden-Teil beschrieben an der LWS-Holz durchgeführt und ausgewertet.

Der Wassergehalt von Pyrolyse-Öl liegt typischerweise bei 15-45m%. Es stammt von der Feuchtigkeit des Eintragsgutes und vom Reaktionswasser, gebildet bei der Pyrolyse. Das Reaktionswasser ist Abhängig vom Pyrolyse-Prozess. [102] [189] Der Wassergehalt ändert sich mit der Zeit und ist eine Funktion von Lagerzeit und –temperatur. Alle hier untersuchten Öle sind daher im selben Zeitabstand zu ihrer Produktion untersucht worden.

Um erkennen zu können, ob der Feuchtegehalt des Eintragsgutes einen Einfluss auf die Bildung von Reaktionswasser hat, muss der Reaktionswasseranteil des Pyrolyseöls berechnet werden. Laubholz enthält ca. 42% Cellulose und 35% Hemicellulose, d.h. 77m% des Laubholzes können pro Cellulosespaltung ein Molekül H_2O abspalten. Bei einem Molekulargewicht einer Monomereinheit Glucose ($C_6H_{12}O_6$-H_2O) von 162,16 g/mol lässt sich ein theoretischer, minimaler Reaktionswasseranteil von 13,15 m% bezogen auf trockenes Eintragsgut errechnen. Dies stimmt jedoch nur sehr grob unter der Vereinfachung, dass lediglich die in Abbildung 34 dargestellte Abbaureaktion abläuft.

Abbildung 34: Thermische Spaltung 1-4 verknüpfter β-D-Glucose zu Lävoglukosan und H_2O

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 35 zeigt die Produktausbeuten der Pyrolyseversuche TP 39, 40, 44 und 45, dargestellt über die unterschiedlichen Eintragsgutfeuchten. Die Ausbeuten sind auf trockenes Eintragsgut berechnet, um eine relative Vergleichbarkeit der Massenbilanzen der Einzelversuche zu ermöglichen. Die Gasausbeute steigt leicht an, während gleichzeitig die Ausbeute an Holzkohle leicht sinkt. Feuchtigkeit in Biomasse verlangsamt das Aufheizen des Partikels und steigert den Massenfluss der Pyrolyse-Produkte durch den reagierenden Partikel. Der höhere Partialdruck, durch Wasserdampf, kann dazu führen, dass aus dem Partikel austretenden, flüchtigen Verbindungen auf der Partikeloberfläche mit der Kohle reagieren. Daher können die niedrigeren Kohleausbeuten bei erhöhten Gasausbeuten resultieren.

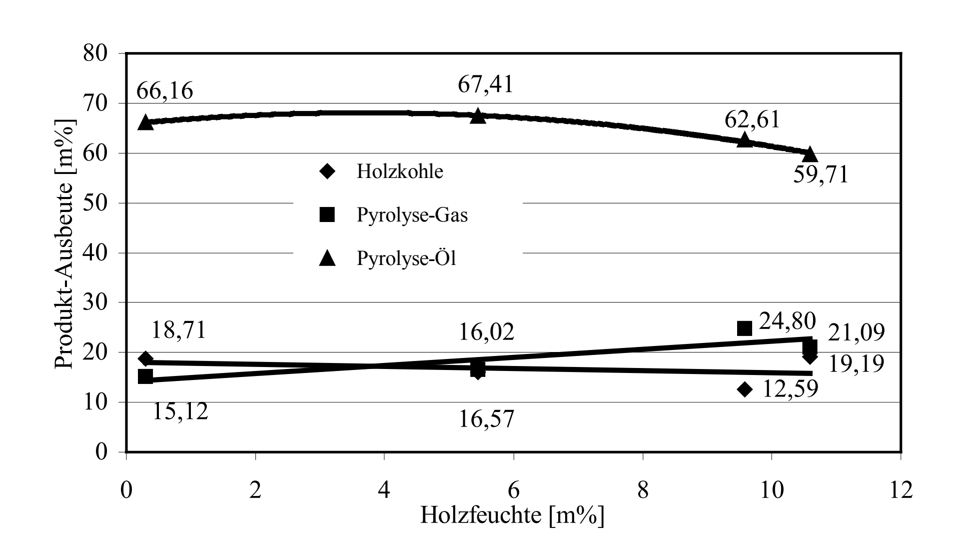


Abbildung 35: Produktausbeute (bezogen auf trockenes Eintragsgut) über Holzfeuchte des Eintragsgutes

Abbildung 35 zeigt weiterhin einen optimalen Bereich der Eintragsgutfeuchte für eine maximale Pyrolyse-Öl Ausbeute. Zunächst bewirkt eine Erhöhung des Feuchtegehalts von 0,3 auf 5,4m% eine Steigerung der Pyrolyse-Öl Ausbeute um lediglich 1,3m%. Im Rahmen der

Messgenauigkeit der Wassergehaltsbestimmung des Pyrolyse-Öls ist dies jedoch nicht signifikant. Eine Steigerung der Holzfeuchte über 5,4 auf 10,6m% hat jedoch eine Verringerung der Ölausbeute um 7,7m% zur Folge. Dieses Ergebnis findet sich auch bei MANATIS et al., zumindest tendenziell wieder. DI BLASI et al. variierten bei der Pyrolyse von Buchenholz (Wärmefluss von Q = 49 kW/m²) die Holzfeuchte von 0-50m%. Die Temperatur betrug dabei 377°C. Sie fanden bei einer Steigerung der Holzfeuchte von 0 auf 10m% eine Verringerung der Pyrolyse-Ölausbeute von ca. 5m%. [190] [191] In Anbetracht der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, Pyrolyse eines Einzellpartikels mit 40 mm Querschnittsfläche, bestätigen die Ergebnisse von DI BLASI et al. die hier vorgesellten Ergebnisse zumindest tendenziell.

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von MANIATIS et al. überein, welche ebenfalls bei höherer Holzfeuchte höhere Gas- und niedrigere Holzkohleausbeuten gefunden haben. Keine Übereinstimmungen zeigen die Ergebnisse mit denen von GRAY et al.. Sie fanden bei der Pyrolyse von Holz mit einer Holzfeuchte von 16m%, verglichen mit trockenem Material, bei einem Temperaturbereich von 300-460°C einen Anstieg der Holzkohle um 5m%. Dies könnte jedoch durch das von ihnen verwendete pelletierte Eintragsmaterial, die geringere Temperatur oder die andere Heizrate verursacht worden sein. Niedrige Reaktionstemperaturen führen zu einem Anstieg der Holzkohleausbeute. Weiterhin könnte auch ein Kühleffekt durch die Verdampfung der Holzfeuchte für das gegensätzliche Ergebnis von GRAY verantwortlich sein, dass die Pyrolyse-Kohleausbeute mit der Eintragsgutfeuchte zunimmt. In Abbildung 36 ist der Gesamtwassergehalt des Pyrolyse-Öls über die Holzfeuchte aufgetragen. Der Reaktionswasseranteil und die eingetragene Feuchte verhalten sich rein additiv.

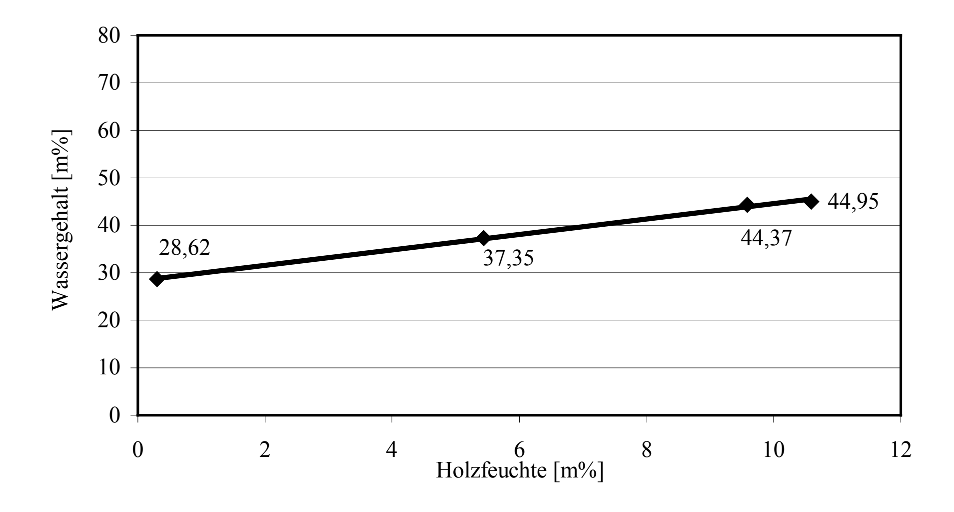


Abbildung 36: Gesamtwassergehalte der Pyrolyse-Öle über die Holzfeuchten

Der Reaktionswasseranteil der Pyrolyse von Buchenholz der Holzfeuchte 0,3m% ist mit 28,2m% um 15m% höher als der theoretisch berechnete von 13,15m%. Bei der Vielzahl von Reaktionen unterschiedlicher Mechanismen ist dies unter den oben angenommenen Vereinfachungen jedoch nicht ungewöhnlich. Die tatsächlichen Reaktionswasseranteile wurden durch Differenzbildung des bestimmten Gesamtwasseranteils und der eingetragenen Holzfeuchte ermittelt.

Abbildung 37 zeigt die Reaktionswassergehalte der Pyrolyseöle über die Holzfeuchten. Der lineare Verlauf der Reaktionswasserausbeute zeigt, dass die Feuchte des Eintragsgutes keinen Einfluss auf die Bildung von Reaktionswasser hat.

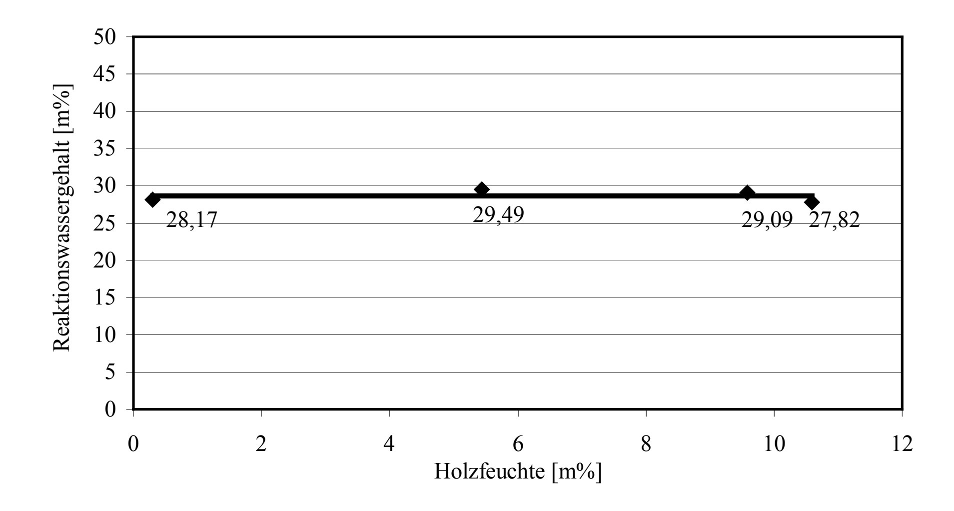


Abbildung 37: Reaktionswassergehalte der Pyrolyse-Öle über die Holzfeuchten

Der Wassergehalt hat, wie oben angesprochen, einen Einfluss auf die Stabilität von Pyrolyse-Öl. Ein Wassergehalt von bis zu 30m% kann toleriert werden. Über dieses Limit hinaus variiert die Toleranzgrenze je nach Eintragsgut. Es konnten einphasige Pyrolyse-Öle aus Buchenholz mit einem Wassergehalt von 45m% erzeugt werden. ELLIOT hat jedoch Phasentrennung schon bei Wassergehalten von 35m% bei Eichenholz und 25-30m% bei Kiefernholz beobachtet. Das Ausmaß der Mischbarkeit von Pyrolyse-Öl mit Wasser ist eine Funktion der Hydrophilie der organischen Komponenten im Pyrolyse-Öl. [192]

In Tabelle 29 sind die organischen Hauptkomponenten der erhaltenen Pyrolyse-Öle vergleichend dargestellt. Auf eine Darstellung aller identifizierten und quantifizierten Verbindungen soll aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden. Die folgenden Aussagen treffen jedoch auch auf Verbindungen mit einem Massenanteil unter 1m% zu.

Ein signifikanter Einfluss der Eintragsgutfeuchte auf das Produktspektrum an organischen Verbindungen im Öl ist nicht erkennbar. Zur besseren Vergleichbarkeit der Versuche untereinander sind die prozentualen organischen Ölanteile auf die Gesamtsumme des identifizierten und quantifizierten Ölanteils (46,2m%) des Versuches TP39 normiert in Tabelle 29 dargestellt. Lediglich die Werte für Essigsäure und Hydroxypropanon zeigen einen leichten Anstieg von etwa 2-2,5m% mit steigender Holzfeuchte. Die Unterschiede in den prozentualen Anteilen der organischen Hauptkomponenten (> 1m%) der betrachteten Pyrolyse-Öle sind generell sehr gering. Die Werte zeigen keinen ansteigenden oder abfallenden Trend in Bezug auf die Eintragsgutfeuchte oder den Gesamtwassergehalt der Öle. Wasser verhält sich bei relativ moderaten Pyrolysetemperatur von 475°C inert und nimmt nicht an Reaktionen während der Pyrolyseprozesse teil. Auch mit einem Verdünnungseffekt, der einen Einfluss auf Sekundärreaktionen hätte, ist bei den relativ geringen Gesamtmengen an eingetragenem Wasser nicht zu rechnen.

Tabelle 29: Organische Hauptkomponenten der erhaltenen Pyrolyse-Öle im Vergleich

Versuchsbezeichnung	TP 45	TP 44	TP 39	TP 40
Hauptprodukte (>1m%)	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]
Holzfeuchte	0,3	5,4	9,6	10,6
Wassergehalte im Öl	28,6	37,4	44,4	45,0
Essigsäure	10,8	10,5	12,8	12,1
Hydroxypropanon, (Acetol, Hydroxyaceton)	7,9	7,9	10,5	10,9
Lävoglukosan (α-Anhydro-b-D-glucopyranose)	4,2	4,2	5,3	4,3
Hydroxyacetaldehyd	3,2	3,6	5,2	3,6
3-Hydroxypropanal	2,2	1,6	2,0	2,6
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen (> 1m%)	46,4	46,4	46,4	46,4

8.3 Schlussfolgerungen

Die Eintragsgutfeuchte hat folgenden Einfluss auf die Produktausbeuten und die Qualität von Pyrolyse-Öl:

- Hohe Eintragsgutfeuchte führt zu geringerer Holzkohle- und höherer Gasausbeute.
- Die höchste Ausbeute an flüssigen Pyrolyse-Produkten erhält man nicht bei trockenem Eintragsgut, sondern bei einer Eintragsgutfeuchte um 5m%.
- Eine hohe Eintragsgutfeuchte führt zu hohen Wassergehalten und kann bei Überschreiten des jeweiligen Limits zur Phasentrennung des Pyrolyse-Öls führen.
- Die Eintragsgutfeuchte hat keinen Einfluss auf die Bildung von Reaktionswasser.
- Die Eintragsgutfeuchte hat keinen Einfluss auf das Produktspektrum der organischen Verbindungen im Pyrolyse-Öl, weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für eine vorgeschaltete Trocknung von Eintragsmaterial eine Eintragsgutfeuchte von 5-8m% ein Optimum darstellt. Eine Trocknung unter einen Wert von 5m% ist in Hinblick auf eine hohe Ölausbeute und in ökonomischer Hinsicht nicht sinnvoll.

9 Pyrolyse von Buchenholzabfall

9.1 Einleitung

Wie die Ergebnisse des Referenz-Versuches TP44 zeigen, ist Buchenholz ein geeignetes Eintragsgut für die Flash-Pyrolyse mit der LWS-Holz. Im Holzkohle-Werk der *Chemviron – Carbon* (ehem. *Degussa*) in Bodenfelde fallen täglich große Mengen an Buchenholzabfall an. Die Firma hat Interesse an der Verwertung dieser Abfallstoffe durch die Flash-Pyrolyse. Mit Hilfe der LWS-Holz soll untersucht werden, ob das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet ist, um die anfallenden Rest- und Abfallstoffe sinnvoll zu verwerten.

Der zunächst durchgeführte Versuch TP41 verlief nicht so konstant wie erwartet, die Abscheidung von flüssigen Pyrolyse-Produkten wurde durch übermäßigen Austrag an Feststoffen in den Strahlwäscher erschwert. Das Produkt-Öl war stark mit Feststoff-Partikeln kontaminiert. Die Produkte wurden dennoch quantifiziert und umfassend analysiert. Der Versuch wurde anschließend wiederholt als TP42. Die zuvor genannten Probleme reduzierten sich deutlich. Die abermals durchgeführte Bilanzierung des Versuches und die detaillierten Analysen der Pyrolyse-Produkte liefern deutlich bessere Ergebnisse in Hinblick auf die Quantität der Produkte. Hinsichtlich der Qualität, abgesehen vom Feststoffgehalt, sind die Öle TP41 und TP42 jedoch gleich. Im Folgenden wird der Versuch TP42 genauer dargestellt.

9.2 Ergebnisse und Diskussion

Das Eintragsgut wurde unbehandelt eingesetzt, so wie es im Werk des Lieferanten anfiel. Die Spezifikationen des Buchenholzabfalls sind in Tabelle 30 und in Abbildung 38 dargestellt. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass in der Elementaranalyse (CHN) Sauerstoff als Differenz zu 100m% berechnet, ist und dieser Wert auch in die Berechnung des Heizwertes eingeht. Da im Eintragsgut jedoch 4,15m% anorganische Feststoffe enthalten sind, wird die Elementaranalyse der tatsächlichen Zusammensetzung nicht ganz gerecht. Der Sauerstoffgehalt wird etwas niedriger sein und der Heizwert damit etwas höher als dargestellt.

Tabelle 30: Eigenschaften des Eintragsguts Buchenholzabfall

Eintragsgut	[-]	Buchenholzabfall
Versuchsnummer	[-]	TP42
Korngröße	[mm]	1-3
Glührückstand atro	[m%]	4,15
Eintragsgutfeuchte	[m%]	7,47
Elementaranalyse		
C	[m%]	46,79
H	[m%]	5,86
N	[m%]	0,52
O*	[m%]	46,83
Heizwert	[MJ/kg]	15,83

* Differenz zu 100%

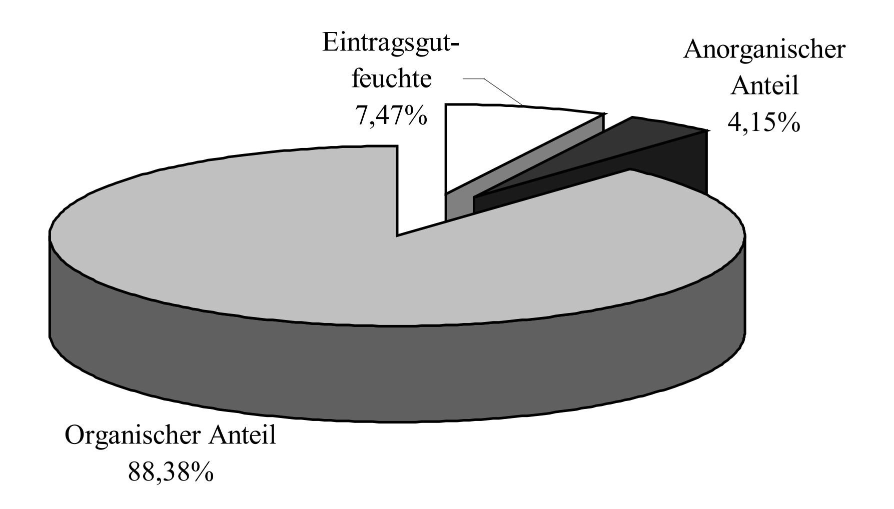


Abbildung 38: Zusammensetzung von Buchenholz-Abfall der *Chemviron Carbon*

Tabelle 31: Versuchsparameter von TP42

Versuchsbezeichnung	[-]	TP 42
Reaktor-Temperatur	[°C]	484
Reaktor-Temperatur	[K]	757
Eintragsgut	[-]	Buchenholz-Abfall
Wirbelgut	[-]	Quarzsand
Korngröße Wirbelgutes	[mm]	0,3-0,5
Dichte des Wirbelguts	[kg/m³]	2530
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0032
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1873
Reaktorvolumen	[m³]	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0108
Versuchsdauer	[min]	117
Durchsatz	[g/h]	3077
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	7,24
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	17,84
Verweilzeit im Reaktor	[s]	2,18
Einwaagen		
Eintragsgut	[g]	6000
Eintragsgut atro	[g]	5552
org. Eintrag	[g]	4904
org. Eintrag	[m%]	88,34
Wirbelgut	[g]	6000
Summe Einwaagen	[g]	12000

Das Eintragsgut Buchenholz-Abfall der *Chemviron Carbon* ließ sich nicht so problemlos mit der LWS Holz umsetzen wie Rettenmeier-Buchenholz. Der anorganische Feststoffanteil führte zu Problemen in den Öl-Abscheideaggregaten. Zur Sicherheit wurde die mögliche maximale Durchsatzleistung der Anlage nur zu 62% ausgenutzt. Die Versuchsparameter des Abfallholz-Versuches TP42 sind in Tabelle 31 dargestellt. Die Produktausbeuten der Pyrolyse von Buchenholz-Abfall der *Chemviron Carbon* sind in Tabelle 32 aufgelistet und in Abbildung 39 graphisch dargestellt.

Tabelle 32: Massenbilanz von TP42 (Pyrolyse von Buchenholz-Abfall, atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		
Pyrolyse-Öl	2601,50	[g]
Pyrolyse-Öl atro	2153,30	[g]
Wasser im Öl	843,62	[g]
Wassergehalt Öl	54,21	[m%]
Reaktionswasser	41,67	[m%]
Glührückstand Öl	0,61	[m%]
Organischer Anteil am Öl	1053,36	[g]
Organischer Anteil am Öl	40,49	[m%]
Auswaagen Feststoffe		
Reaktorrückstand	4581,70	[g]
Überlauftonne	2237,50	[g]
Zyklon 1 Rückstand	106,70	[g]
Zyklon 2 Rückstand	0,00	[g]
Rest aus Reinigung	657,30	[g]
Summe Feststoffe ohne Sand	1583,20	[g]
Auswaage Gas*	1815,30	[g]
Mittlere Gasdichte	1,80	[kg/m³]
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	1,01	[m³]
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	1006,00	[l]

* Differenz zu 100% Bilanzschluss

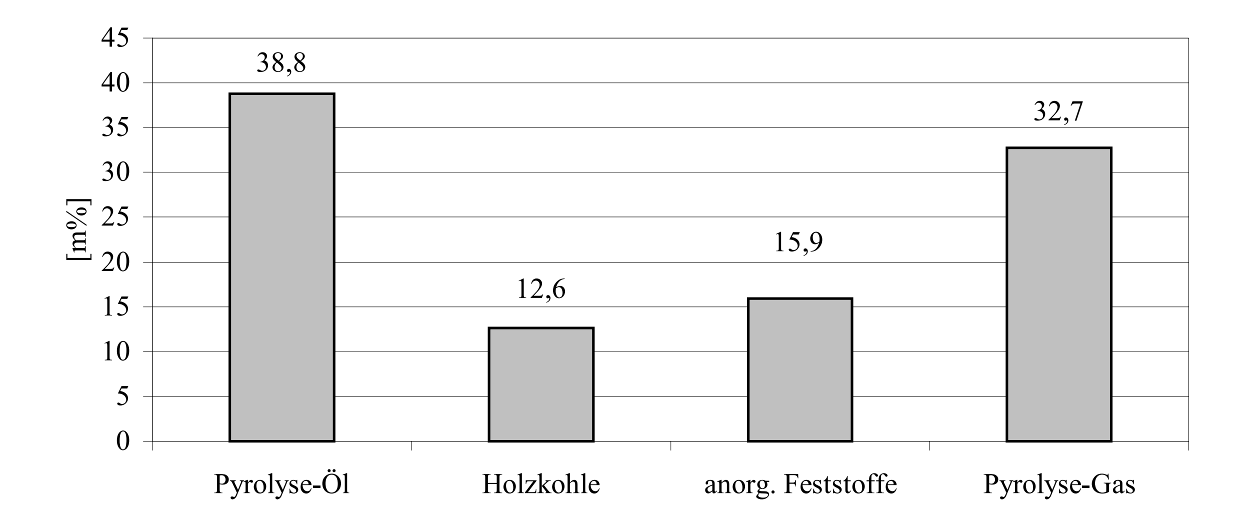


Abbildung 39: Massenbilanz von TP42 (Pyrolyse von Buchenholz-Abfall, atro)

Das bei der Pyrolyse von Buchenholzabfall entstehende Gas hat die in Tabelle 33 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet werden.

Tabelle 33: Zusammensetzung der Gasfraktion der Buchenholz-Abfall-Pyrolyse

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	27,55
	Kohlendioxid	CO_2	55,98
	Methan	CH_4	6,32
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	1,69
	Ethen	C_2H_4	3,05
	Ethin	C_2H_2	< 0,01
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,45
	Propen	C_3H_6	1,66
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,03
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,02
	cis-Buten	C_4H_8	0,07
	trans-Buten	C_4H_8	0,03
	iso-Buten	C_4H_8	0,06
Andere	Wasserstoff	H_2	0,52
	Sauerstoff*	O_2	0,31
	Stickstoff*	N_2	2,25
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Tabelle 34: Ölfraktion der Buchenholzabfall-Pyrolyse (Übersicht, org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	11,92
Alkohole	0,39
Aldehyde	9,70
Furane	3,25
Guajacole	1,81
Ketone	13,10
Phenole	0,43
Pyrane	0,29
Zucker	6,97
Syringole	2,41
Summe aller quantifizierten org. Verbindunger	50,27

Eine Zusammenfassung der chemischen Gruppen der Einzelkomponenten des Buchenholzabfall-Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 34 gezeigt. Die Zusammensetzung des organischen Anteils des Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 36 und Tabelle 37 detailliert aufgelistet und zeigt einen im Vergleich zum Referenzversuch höheren Anteil an Essigsäure. Der Anteil an Hydroxyacetaldehyd ist etwa zweimal so hoch. Der Anteil des kommerziell wertvollen, Lävoglukosan ist mit 6,64m% ebenfalls zweimal so hoch wie im Buchenholz-Pyrolyse-Öl (3,25m%) des Referenzversuches. Gründe hierfür könnten in einem katalytischen Effekt der mit dem Eintragsgut eingetragenen anorganischen Feststoffe liegen. In der Literatur werden solche Effekte seit längerem diskutiert. Da jedoch nicht die Möglichkeit einer genauen Analyse der anorganischen Inhaltsstoffe des Eintragsgutes bestand, soll hier auf eine vertiefende Diskussion katalytischer Effekt verzichtet werden. Es sei an dieser Stelle auf die einschlägig bekannte Literatur verwiesen. [92] [93] [98] [193]

Für eine Abschätzung des Nutzens von Buchenholzabfall-Pyrolyse-Öl als Energieträger muß der Heizwert des ursprünglichen Eintragsgutes mit der Energiedichte des Pyrolyse-Öls verglichen werden. Der jeweilige Heizwert lässt sich leicht mit der *Dulongschen-Formel*, wie im Methoden-Teil beschrieben berechnen. Die hierfür nötigen elementaranalytischen Daten und die daraus errechneten Heizwerte sind in Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Elementaranalysen und Heizwert von Buchenholzabfall und Buchenholzabfall-Pyrolyse-Öl

		Buchenholzabfall	Buchenholzabfall-Pyrolyse-Öl
Element	Formelzeichen	[m%]	[m%]
Kohlenstoff	C	46,79	23,40
Wasserstoff	H	5,86	9,08
Stickstoff	N	0,52	0,51
Sauerstoff*	O	46,83	67,01
Heizwert	[MJ/kg]	15,83	8,93

*Berechnet als Differenz

Tabelle 36: Zusammensetzung der Ölfraktion der Buchenholzabfall-Pyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 1

Komponente	[m%]
Säuren	11,92
Essigsäure*	11,92
Alkohole	0,39
1,2 Ethanediol*	0,39
Aldehyde	9,70
Hydroxyacetaldehyd*	6,58
Crotonaldehyd (cis od. trans)*	0,15
3-Hydroxypropanal*	2,97
Furane	3,25
2-Furaldehyd*	1,20
α-Angelicalacton*	0,20
Dihydromethylfuranon**	0,66
γ-Butyrolacton*	0,27
(5H)-Furan-2-on*	0,58
5-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,15
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd*	0,20
Guajacole	1,81
Guajacol*	0,26
4-Methylguajacol*	0,17
4-Ethylguajacol*	0,12
4-Vinylguajacol*	0,21
Eugenol*	0,03
4-Propylguajacol*	0,05
Isoeugenol (cis)*	0,04
Isoeugenol (trans)*	0,15
Vanillin*	0,10
Homovanillin*	0,15
Acetoguajacon*	0,07
Guaiacylaceton*	0,07
Isomer of Coniferylalkohol*	0,12
Coniferylalkohol (cis)*	0,06
Coniferylalkohol (trans)*	0,06
Coniferylaldehyd*	0,14
Ketone	13,10
Hydroxypropanon*	11,02
1-Hydroxy-2-butanon*	0,60
2-Hydroxy-2-cyclopentene-1-on*	0,70
3-Methyl-2-cyclopentene-1-on*	0,13
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-on*	0,52
Dimethyl-2-cyclopentene-1-on*	0,12

Tabelle 37: Zusammensetzung der Ölfraktion der Buchenholzabfall-Pyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 2

Komponente	[m%]
Phenole	0,43
Phenol*	0,16
o-Cresol*	0,09
m-Cresol*	0,07
p-Cresol*	0,04
2,4- and 2,5-Dimethylphenol*	0,05
3- and 4-Ethylphenol*	0,02
Pyrane	0,29
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,29
Zucker	6,97
1,4:3,6-Dianhydro-mannopyranose*	0,32
Lävoglukosan*	6,64
Syringole	2,41
Syringol*	0,45
4-Methylsyringol*	0,22
4-Ethylsyringol*	0,05
4-Vinylsyringol*	0,26
4-Allyl- and 4-Propylsyringol*	0,12
4-Propenylsyringol (cis)*	0,06
4-Propenylsyringol (trans)*	0,27
Syringaldehyd*	0,28
Homosyringaldehyd*	0,03
Acetosyringon*	0,16
Syringyl aceton*	0,08
Isomer of Sinapylalkohol*	0,22
Sinapaldehyd*	0,20
Summe aller quantifitierten org.Verbindungen	50,27

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktor durch Referenzsubstanz ermittelt

9.3 Schlussfolgerungen

Vor der Entscheidung ob die Flash-Pyrolyse eine geeignete Technik für die Verwertung des betrachteten Eintragsgutes ist, steht die Auswertung der Massenbilanz. In jedem Fall ist das erhaltene Pyrolyse-Öl das Produkt mit dem höchsten kommerziellen Wert, wobei es keine Rolle spielt, ob es als Brennstoff für die Produktion von Energie oder als Chemierohstoff genutzt werden soll.

Das Nebenprodukt Holzkohle kann, wenn geringe anorganische Anteile vorhanden sind, wie im Allgemeinen Teil dieser Arbeit angesprochen, zur Aktivkohle veredelt werden. Hier zeigte sich jedoch, das die abgeschiedene Holzkohlefraktion zu 33,41m% aus anorganischen Feststoffen besteht. Dies macht eine weitere Verwendung schwierig. Pyrolyse-Gas ist das Produkt von geringem Wert, es kann als niederkaloriges Brenngas verwendet werden.

Schlussfolgernd lassen sich für Buchenholzabfall, der *Chemviron Carbon*, als Eintragsgut folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut Buchenholzabfall ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen.
- Die Pyrolyse von Buchenholz führt im Vergleich zum Referenzversuch zu relativ niedrigen Ausbeuten an flüssigen Produkten (38,79m%). Der Anteil an wertlosen anorganischen Feststoffen, die zum größten Teil mit der Kohle abgeschieden werden führt zu einem Wertverlust der Kohle hinsichtlich der Verwendung als Brennstoff oder Ausgangsbasis der Aktivkohleherstellung. Zusätzlich wird die Abscheidung von Pyrolyse-Öl durch staubförmige Feststoffe im Gasstrom erschwert.
- Die Energiedichte des Buchenholzabfall-Pyrolyse-Öls, inklusive des hohen Wassergehalts, ist nur halb so hoch wie die Energiedichte des ursprünglichen Eintragsgutes.
- Die ebengenannten Argumente sprechen gegen eine Verwendung von Holzabfällen mit einem Gehalt von mehr als 5m% anorganischen Feststoffen. Buchenholzabfall der *Chemviron Carbon* ist als Eintragsgut für das Hamburger Wirbelschichtverfahren ungeeignet.

10 Pyrolyse von Flachsfasern

10.1 Einleitung

Innerhalb eines Forschungsprojektes des Institutes für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) der Frauenhofer-Gesellschaft (FhG) in Dresden wurde ein Verfahren entwickelt, durch das aus biogenem Material, insbesondere Fasermaterial, ein Kohlenstoff-Körper (C-Körper) gefertigt werden kann. Dieser poröse C-Körper dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe und Silicium-Siliciumcarbid-Funktionskeramiken (Si-SiC). Folgende Verfahrensschritte sind zu ihrer Herstellung nötig: Teilcarbonisierung (Pyrolyse) der Fasern, Zerkleinerung, Heißpressen, Carbonisieren,

Infiltration/Ceramisieren und Endbearbeitung. Die hergestellten Werkstoffe werden als Gleit- und Lagerwerkstoffe angewendet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen einheimische Flachsfasern mit Hilfe eines Rohrreaktors pyrolysiert und die entstehenden Pyrolyseprodukte umfassend analysiert werden. Es soll untersucht werden ob, die Pyrolyse von heimischen Flachsfasern zu Pyrolyse-Koks führt, der in dem oben beschriebenen Prozess eingesetzt werden kann. Um die Mikrostruktur der Flachsfasern nicht zu zerstören, wurde auf den Einsatz der kontinuierlich arbeitenden Wirbelschicht verzichtet und statt dessen der im Methoden-Teil beschriebene Rohrreaktor verwendet. Der Rohrreaktor wurde batch-weise mit dem Eintragsgut beschickt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle38 zusammengestellt.

Tabelle 38 Versuchsparameter zur Pyrolyse von Flachsfasern mit der LWS-LP

Pyrolysetemperatur	475	[°C]
Heizrate	31,7	[°C/min]
Aufheizphase	15	[min]
Halte-Phase	5	[min]
Inertgas	N_2	[-]
Inert-Gas-Fluss	60	[l/min]
Kondensationstemperatur	15	[°C]
Eintragsmenge	20	[g]
Eintragsgutfeuchte	7	[m%]

10.2 Ergebnisse, Diskussion und Schlussfolgerungen

Durch die Pyrolyse von 20 g Flachsfasern wurden 3,95 g Flachkohlefasern gewonnen. Pyrolyse-Öl wurde in einer Menge von 10,77 g gewonnen. Der verbleibende Anteil von 5,29 g kann der Gasfraktion zugerechnet werden. Die relative Massenbilanz des Versuchs zur Flachsfaser-Pyrolyse ist in Abbildung 40 gezeigt.

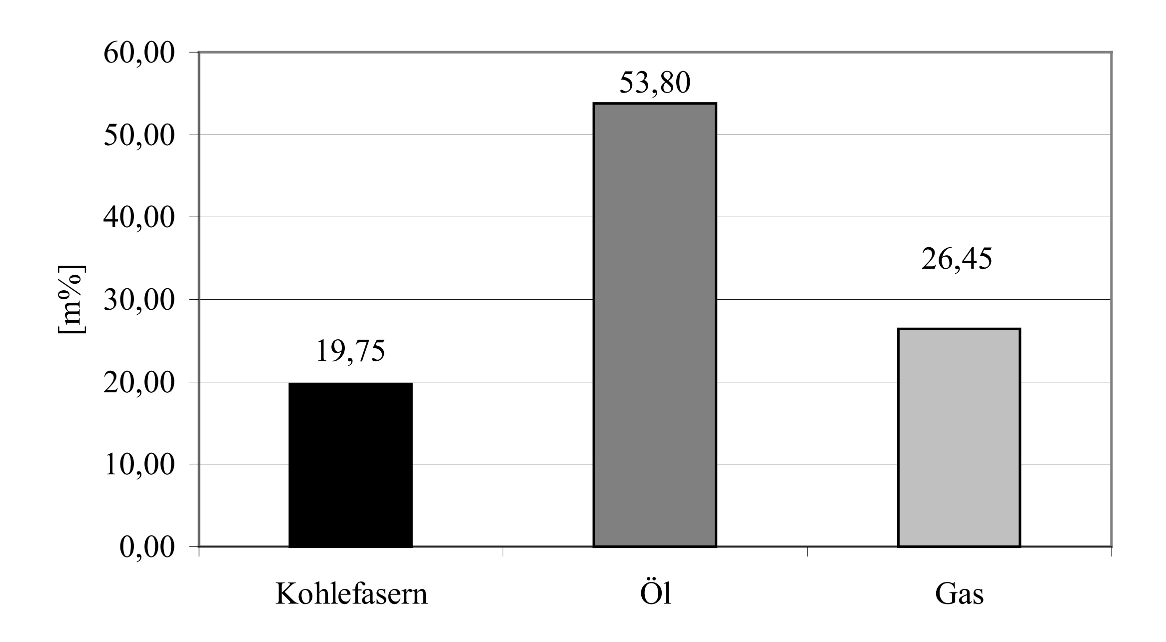


Abbildung 40: Massenbilanz der Flachsfaser-Pyrolyse

Es wurden 19,75m% Flachskohlefasern, 53,80m% Pyrolyse-Öl und 26,45m% Pyrolyse-Gase erhalten. Die wirtschaftlich wichtigste Fraktion der Flachs-Pyrolyse ist die Kohlefaserfraktion. Die Elementaranalyse der Kohlefasern ist in Tabelle 39 gezeigt.

Tabelle 39: Elementaranalyse der Kohlefasern

Element	C	H	N	O*
[m%]	75,79	3,29	0,69	20,23

*Differenz zu 100m%

Die Pyrolyse-Öl-Fraktion wurde umfassend chromatographisch (GC/FID) untersucht, eine Zusammenfassung der wichtigsten chemischen Gruppen ist in Tabelle 40 zusammengestellt. Der Wassergehalt des Öls wurde mit Karl-Fischer-Titration bestimmt, er lag bei 46,43m%. Bei einer Eintragsgutfeuchte von 7,00m% lässt sich das gebildete Reaktionswasser zu 38,43m%, bezogen auf atro Pyrolyse-Öl errechnen.

Tabelle 40: GC/FID-Report von Flachsfaser-Pyrolyse-Öl, Zusammenfassung

Komponenten	m%
Organische Säuren	3,69
Alkohole	0,37
Aldehyde	10,54
Aromaten	n.q.
Furane	2,25
Guajacole	0,22
Ketone	10,57
Phenole	0,11
Pyrane	0,13
Zucker	5,01
Syringole	0,08
Andere	n.q.
Total	32,97

n.q.= mit MS detektiert, nicht quantifiziert

Die Gaszusammensetzung des Flachs-Pyrolyse-Gases ist in Tabelle 41 gezeigt.

Tabelle 41: Gaszusammensetzung des Flachs-Pyrolyse-Gases

Komponenten	Vol.%
Wasserstoff	1,32
Kohlenmonoxid	49,40
Kohlendioxid	46,43
Kohlenwasserstoffe	2,84
davon Methan	1,69
davon C2-C4	1,15

Das kondensierte Pyrolyse-Öl zeigt typische thermische Abbauprodukte der Pyrolyse von ligno-cellulosischer Biomasse. Die detaillierte GC/FID-Analyse ist der Tabelle 42 und der Tabelle 43 zu entnehmen. Das Pyrolysegas setzt sich hauptsächlich aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zusammen. Weitere Gaskomponenten sind in der Summe unter 5 Vol.% entstanden.

Die verkohlten Fasern besitzen einen elementaren Kohlenstoffgehalt von 75,79m%. Üblicherweise werden für die oben beschriebene Herstellung von C-Sinterwerkstoffen gleichmäßig carbonisierte Faserpyrolysate mit einem Kohlenstoffgehalt von 73-75m% eingesetzt. Die bei diesem Versuch erhaltenen Fasern liegen mit ihrem Kohlenstoffgehalt nur um 0,79m% über dem sonst üblichen Wert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass

das hier eingesetzte diskontinuierliche Verfahren durchaus geeignet ist, um heimische Flachsfasern zur Herstellung der oben genannten Werkstoffe einzusetzen. Zusätzlich werden zwei weitere Nebenprodukte erhalten: Pyrolyse-Gas, welches sich als niederkaloriges Brenngas einsetzen ließe und Pyrolyse-Öl, welches, wie im Allgemeinen Teil dieser Arbeit beschrieben, vielseitig genutzt werden kann.

Zu klären bleibt jedoch, ob und inwieweit sich die zum Teil stark schwankende Zusammensetzung (Cellulose, Hemicellulose, Lignin und anorganische Bestandteile) der Einjahrespflanze Flachs auf die Ausbeute und Produktpalette der thermischen Konversion durch Pyrolyse auswirkt.

Tabelle 42: Zusammensetzung des organischen Anteils des Flachs-Pyrolyse-Öls (Teil 1)

Komponenten	m%
Säuren	6,89
Essigsäure*	6,89
Alkohole	0,69
1,2-Ethandiol	0,69
Aldehyde	19,68
Hydroxyacetaldehyd*	15,68
3-Hydroxypropanal*	2,69
2-Hyroxy-3-oxobutanal*	1,19
2-Hydroxybutandial*	0,11
Furane	4,20
3-Furaldehyd*	0,19
2-Furaldehyd*	1,10
Tetrahydro-4-methyl-3-furanon oder 2-Ethyl-butanal*	0,04
Dihydro-methyl-furanon**	0,43
γ–Butyrolacton*	0,58
(5H)-Furan-2-on*	0,93
5-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,09
3-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,19
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd*	0,67
Guajacole	0,41
Guajacol*	0,13
4-Methylguajacol*	0,04
4-Ethylguajacol*	0,09
4-Vinylguajacol*	0,07
Homovanillin*	0,09

Tabelle 43: Zusammensetzung des organischen Anteils des Flachs-Pyrolyse-Öls (Teil 2))

Komponenten	m%
Ketone	19,73
Hydroxypropanon*	15,92
1-Hydroxy-2-butanon*	0,52
1-Acetyloxypropan-2-on*	1,33
2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on*	1,01
3-Methyl-2-cyclopenten-1-on*	0,04
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-3-on*	0,67
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on*	0,26
Phenole	0,21
Phenol*	0,09
o-Cresol*	0,06
m-Cresol*	0,04
p-Cresol*	0,04
Pyrane	0,24
Isomer von 3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,13
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,11
Zucker	9,35
unbek. Anhydrozucker	1,74
1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose*	0,80
Lävoglukosan*	6,72
unbek. Anhydrozucker**	0,07
Lävoglukosenon	0,35
Syringole	0,15
Syringol*	0,15
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen	61,51

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktr urch Referenzsubstanz ermittelt

11 Pyrolyse von Bambus

11.1 Einleitung

Bambus (Bambusaceae L.) gehört zur Gruppe der verholzenden Gräser, er ist naturgemäß etwa zwischen dem südlichen 40° und dem nördlichen 50° Breitengrad beheimatet und wird außerhalb Europas in vielen Ländern der Erde angebaut und vielfältig genutzt. Es existieren mehr als 1300 Arten von Bambus, welche in tropischen, subtropischen und milden Klimazonen auf insgesamt mehr als 25 Mio. ha Fläche wachsen. Der Heizwert der Pflanze wird mit etwa 5 kcal/kg angegeben. [194] Bambus ist daher als regenerative Energiequelle interessant, zumal der Aschegehalt im Vergleich mit anderen schnellwachsenden Pflanzen lediglich 1m% ausmacht und damit relativ niedrig ist. Neben den eben genannten

Eigenschaften zeichnet sich Bambus durch seine schnelle Wachstumsrate aus (7 t/ha/a). Durch das günstige Lignin:Cellulose Verhältnis von etwa 1:4 ist Bambus auch als Rohstoff für die Zellstoff- und Papierherstellung geeignet. [195]

In der einschlägigen Literatur sind nur in sehr beschränktem Maße Informationen über die Pyrolyse von schnellwachsenden Ein- und Mehrjahrespflanzen vorhanden. Daher wurde exemplarisch Bambus als ein typischer Vertreter dieser Biomasse-Kategorie für die durchgeführten Untersuchungen ausgewählt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob sich Bambus wie beispielsweise Laubholz problemlos in der Wirbelschichtpyrolyse einsetzen lässt und welche Produkte in welchen Mengenanteilen entstehen.

11.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Eintragsgut wurde Bambus des Genotyps *Sasa Keguma* ausgewählt. Eine 5-jährige Pflanze dieses Typs hat typischerweise eine Höhe von 2150 mm. Vor der eigentlichen Pyrolyse wurde das Bambus-Material in Blätter und Pflanzenstengel getrennt. Vom so aufgetrennten Eintragsmaterial wurden überwiegend die Stengel (90m%) mit einem Restgehalt an Blättern (10m%) ausgewählt, auf die geforderte Partikelgröße gemahlen und anschließend pyrolysiert. Eigenschaften des Eintragsgutes sind in Tabelle 44 aufgelistet.

Tabelle 44: Eigenschaften des Eintragsgutes

Eintragsgut	Bambus	[-]		
Genotyp	Sasa keguma	[-]		
Partikelgröße	2-4	[mm]		
Aschegehalt (850°C/4h):	1,03	[m%]		
Feuchtegehalt	7,37	[m%]		
Elemtaranalyse	Stengel		Blätter	
C	47,43	[m%]	46,65	[m%]
H	5,99	[m%]	6,26	[m%]
N	0,36	[m%]	1,40	[m%]
O*	45,56	[m%]	44,73	[m%]
P	0,08	[m%]	0,13	[m%]
K	0,54	[m%]	0,76	[m%]
Mg	0,036	[m%]	0,073	[m%]
Ligningehalt				
Stengel	10,7	[m%]		
Blätter	8,7	[m%]		
Cellulosegehalt				
Stengel	40,9	[m%]		
Blätter	22,0	[m%]		

*Differez zu 100%

Die eigentliche Pyrolyse wurde mit der LWS-Holz, wie im Methoden-Teil beschrieben pyrolysiert. Die gewählten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 45 zusammengestellt.

Tabelle 45: Versuchsparameter zur Pyrolyse von Bambus

Versuchsbezeichnung	TP 29	[-]
Temperatur	488	[°C]
Temperatur	761	[K]
Versuchsdauer	90	[min]
Volumenstrom Wirbelgas (kalt, gemessen)	5,23	[m³/h]
Volumenstrom Wirbelgas (heiß, errechnet)	12,93	[m³/h]
Verweilzeit der Pyrolyseprodukte im Reaktor	1,4	[s]
Durchsatz	1,9	[kg/h]
Einwaagen		
Bambus	2942	[g]
Bambus atro	2725	[g]
Wirbelmaterial (Quarzsand, 0,5-0,6 mm)	6000	[g]
Gesamteinwaage	8942	[g]

Nach Durchführung des Versuches wurden die in Tabelle 46 aufgelisteten Massen erhalten. Eine Bilanz ist graphisch in Abbildung 41 dargestellt, sie zeigt deutlich, dass sich Pyrolyse-Öl

mit einer Ausbeute von 56,41m% bezogen auf trockenes Eintragsgut erzeugen lässt. Im Vergleich mit Buchenholz, welches sich bis zu etwa 67m% verflüssigen lässt, ist dies niedriger. In Anbetracht der Unterschiede beider Pflanzentypen (Mehrjahrespflanze/Gras und Laubholz) ist dieses Ergebnis jedoch als außerordentlich gut zu bewerten. Pflanzen wie z.B. Gras in Form von Heu pyrolysiert ergeben bei ähnlicher Reaktionsführung lediglich 35,70m% Pyrolyse-Öl.

Tabelle 46: Massenbilanz der Pyrolyse von Bambus

Auswaagen Öl				
Kühler 1	139	[g]		
Kühler 2	539	[g]		
Kühler 3	391	[g]		
Elektrofilter	446	[g]		
Rest aus Reinigung	239	[g]		
Summe Öl	1754	[g]		
Summe Öl (atro)	1537	[g]	56,41	[%]
Auswaagen Feststoffe				
Reaktorrückstand	5024	[g]		
Überlauftonne	937	[g]		
Zyklonrückstand	642	[g]		
Summe Feststoffe	6602	[g]		
Summe Pyrolyse-Koks	602	[g]	22,10	[%]
Gesamtauswaage	8356	[g]		
Auswaage Gas				
als Differenz berechnet	586	[g]	21,50	[%]
Gesamteinwaage	8942	[g]		
Gesamteinwaage atro	8725	[g]		
Bilanz			100	[%]
Überschussgasvolumen	10,07	[m³]		

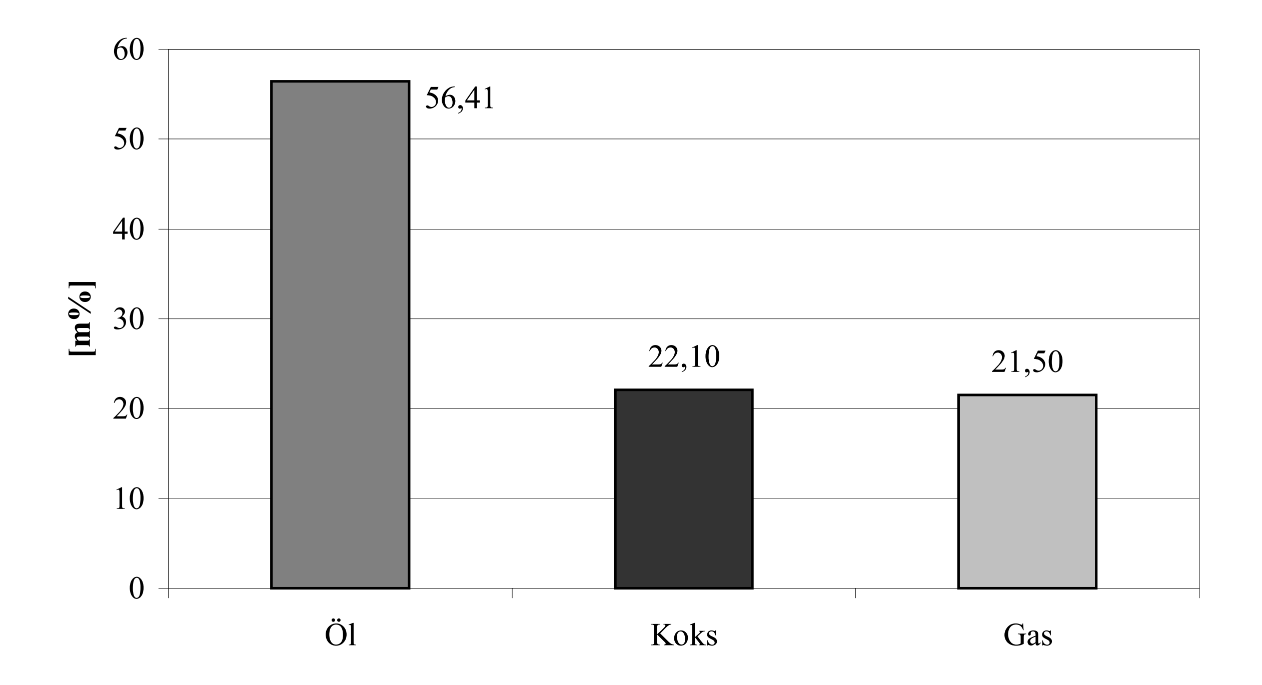


Abbildung 41: Massenbilanz der Pyrolyse von Bambus

Tabelle 47: Zusammensetzung der Gasfraktion der Bambuspyrolyse

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	31,71
	Kohlendioxid	CO_2	50,76
	Methan	CH_4	4,83
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	1,68
	Ethen	C_2H_4	1,16
	Ethin	C_2H_2	0,01
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,45
	Propen	C_3H_6	0,90
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,06
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,03
	cis-Buten	C_4H_8	0,21
	trans-Buten	C_4H_8	0,17
	iso-Buten	C_4H_8	0,20
Andere	Wasserstoff	H_2	0,31
	Sauerstoff*	O_2	0,35
	Stickstoff*	N_2	7,17
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Die Produktfraktion Pyrolyse-Gas ist in Tabelle 47 dargestellt, sie zeigt die typische Produktverteilung von Pyrolyse-Gas aus Biomasse mit Gasen der Kohlenstoffanzahl 1-4 und geringen Anteilen an Wasserstoff. Aufgrund des hohen Anteils an Kohlenmonoxid (31,71m%), und Methan (4,83m%) lässt sich das Gas als niederkaloriges Brenngas z.B. in einer dem Prozess vorgeschalteten Trocknungsanlage für die Trocknung des Eintragsgutes einsetzen.

Eine Zusammenfassung der chemischen Gruppen des organischen Anteils des Bambus-Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 48 gezeigt. Die Zusammensetzung des organischen Anteils des Bambus-Pyrolyse-Öls, in Tabelle 49 und Tabelle 50 detailliert aufgelistet, zeigt im Vergleich zu Buchenholz ungewöhnlich hohen Anteil an Essigsäure (3,8-fach erhöht), 1,2-Ethandiol, Hydroxyacetaldehyd und anderen Kohlenhydratabbauprodukten. Dies ist durch den hohen Anteil der Cellulose am Ausgangsmaterial begründet. Die Einzelkomponente mit dem höchsten kommerziellen Wert, Lävoglukosan ist mit einem Anteil von 4,51m% im Öl vertreten. Dies ist um 1,26m% höher als durch die Pyrolyse von Buchenholz (als typischen Vertreter der Laubhölzer) erhalten wird. Der Wassergehalt des Pyrolyse-Öls wurde zu 37m% bestimmt und liegt damit im üblichen Rahmen für Holz-Pyrolyse-Öle.

Tabelle 48: Zusammensetzung der Ölfraktion der Bambuspyrolyse (Übersicht, org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	31,28
Alkohole	1,81
Aldehyde	7,78
Aromaten	5,48
Furane	6,72
Guajacole	4,70
Syringole	3,67
Ketone	13,96
Phenole	1,63
Pyrane	0,39
Zucker	4,51
Summe quantifizierter organischer Verbindungen	81,91

Tabelle 49: Zusammensetzung der Ölfraktion der Bambuspyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 1

Komponente	[m%]
Säuren	31,28
Essigsäure*	31,28
Alkohole	1,81
Benzylalkohol	0,04
2-Furfurylalkohol	0,42
1,2 Ethanediol	1,35
Aldehyde	7,78
Hydroxyacetaldehyd*	7,45
4-Hydroxybenzaldehyd	0,33
Aromaten	5,48
Acetophenon	0,06
4-Methylanisol	0,16
3-Methoxycatechol	5,00
3-Methylcatechol	0,10
Resorcin, 1,3-Benzoldiol	0,15
Furane	6,72
2-Furaldehyd*	3,22
γ-Butyrolacton*	0,56
(5H)-Furan-2-on*	1,25
2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran (cis) Öl	0,13
α-Angelicalactone, 2,3-Dihydro-5-methylfuran-2-or	0,66
Dihydro-methyl-furanon (isomer of BR 27)	0,63
Dihydro-methyl-furanon (isomer of BR 27 or BR 34	0,27
Guajacole	4,70
Guajacol*	0,91
4-Methylguajacol*	0,66
4-Ethylguajacol*	0,09
4-Propylguajakol	0,09
4-Vinyl-guajakol	0,22
Eugenol*	0,08
Isoeugenol (trans)*	1,38
Isoeugenol (cis)*	0,34
Vanillin*	0,43
Acetoguajacon*	0,16
Guajacylaceton	0,16
Coniferylaldehyd	0,17

Tabelle 50: Zusammensetzung der Ölfraktion der Bambuspyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 2

Komponente	[m%]
Syringole	3,67
Syringol	0,85
4-Methylsyringol	0,40
4-Ethylsyringol	0,13
4-Vinylsyringol	0,46
4-Allyl- and 4-Propylsyringol	0,24
4-Propenylsyringol (cis)	0,20
4-Propenylsyringol (trans)	0,40
Syringaldehyd	0,31
Homosyringaldehyd	0,00
Acetosyringon	0,46
Syringylaceton	0,11
Propiosyringon	0,02
Isomer von Sinapylalkohol	0,03
Sinapaldehyd	0,06
Ketone	13,96
Hydroxypropanon*	12,87
3-Methyl-2-Cyclopenten-1-on Öl	0,18
2-Hydroxy-1-methyl-1-Cycolpenten-3-on	0,91
Phenole	1,63
Phenol*	0,85
o-Cresol*	0,14
m-Cresol*	0,28
2,4- und 2,5-Dimethyl-phenol*	0,19
3-und 4-Ethyl phenol*	0,13
2,6-Dimethyl phenol	0,03
Pyrane	0,39
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-Pyran-2-one	0,39
Zucker	4,51
Lävoglukosan*	4,51
Summe	81,91

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktor durch Referenzsubstanz ermittelt

Für eine Abschätzung des Nutzens von Bambus-Pyrolyse-Öl als Energieträger muß der Heizwert des ursprünglichen Eintragsgutes mit der Energiedichte des Bambus Pyrolyse-Öls verglichen werden. Der jeweilige Heizwert lässt sich leicht mit der *Dulongschen-Formel* wie im Methoden-Teil beschrieben berechnen. Die hierfür nötigen elementaranalytischen Daten sind in Tabelle 51 dargestellt.

Tabelle 51: Elementaranalysen von Bambus (90% Stengel, 10% Blätter) und Bambus-Pyrolyse-Öl

		Bambus *(Sasa keguma)*	Bambus-Pyrolyse-Öl
Element	Formelzeichen	[m%]	[m%]
Kohlenstoff	C	47,35	37,53
Wasserstoff	H	6,02	8,55
Stickstoff	N	0,46	0,82
Sauerstoff*	O	46,17	53,10

*Berechnet als Differenz

Der Heizwert des Bambus-Pyrolyse-Öls ist mit ca. 16 MJ/kg identisch mit dem ursprüngliche Heizwert von Bambus (16 MJ/kg). Im Vergleich mit dem Energiedichtegewinn von knapp 100% bei der Konversion von Buchenholz zu Buchenholz-Pyrolyse-Öl ist bei Bambus-Pyrolyse-Öl kein Gewinn an Energiedichte zu verzeichnen.

Der Wassergehalt des Pyrolyse-Öls aus Bambus beträgt 42,92m% (bei einer eingetragenen Eintragsgutfeuchte von 7.37m%) und ist damit als hoch zu bewerten. Der erhöhte Wassergehalt erklärt den im Vergleich mit Buchenholz-Pyrolyse-Öl niedrigen Heizwert. Der Anteil des Wassers das bei der Pyrolyse durch den thermischen Abbau der Cellulose und weiteren Sekundärreaktionen entstanden ist beträgt 30,56m%. Er ist damit im Vergleich mit dem Reaktionswasseranteil in einem typischen Buchenholz-Pyrolyse-Öl (27-29m%) nur unwesentlich höher, trotz der Tatsache, dass der erhöhte Anteil an Cellulose in Bambus durch den Abbau einen größeren Reaktionswasseranteil erzeugen müsste.

11.3 Schlussfolgerungen

Schlussfolgernd lassen sich folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen und umsetzen.
- Die Pyrolyse von Bambus führt zu relativ hohen Ausbeuten an flüssigem Produkt (56,41m%), mit einem hohen Anteil an kommerziell wertvollen Einzelkomponenten wie z.B. Lävoglukosan.

- Der berechnete untere Heizwert ließe sich entscheidend verbessern, wenn es gelänge, den Wassergehalt des Öls zu erniedrigen. Hierfür ist eine Vortrocknung des Eintragsgutes geeignet.

Abschließend lässt sich bemerken, das Bambus aufgrund seines Verhaltens während der Pyrolyse, der erzielten Produktausbeuten und der Zusammensetzung des Bambus-Pyrolyse-Öls ein geeignetes Eintragsgut für Flash-Pyrolyse darstellt.

12 Pyrolyse von Altholz

12.1 Einleitung

Im Allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits auf die neueren Gesetzesvorgaben zur Behandlung von Alt- und Abfallholz hingewiesen. Ab dem Jahr 2005 ist die Deponierung von Altholz verboten. Altholzverwerter haben daher ein steigendes Interesse an sinnvollen und neuen Verwertungs- und Entsorgungsverfahren. Altholz kann, wie bereits angesprochen, mit organischen und anorganischen Holzschutzmitteln wie CCB, Cu-HDO, Al-HDO (Synonym: Xyligen-Al, Aluminiumsalz des n-Nitroso-n-Cyclohexylhydroxyamins, tris(n-cyclohexyldiazenium-dioxy)-Al), Lindan, DDT etc. belastet sein.

Mit Hilfe des im Allgemeinen Teil vorgestellten Hamburger Wirbelschichtverfahrens wurden bereits diverse Untersuchungen vorgenommen, um diese Technologie für die Pyrolyse von künstlichen, „selbst hergestellten“ Altholzkontingenten mit homogener und definierter Belastung nutzbar zu machen. [18] [19] [20] [21] [176]

Basierend auf diese früheren Studien soll nun eine reale Altholz-Fraktion eines deutschen Altholzverwerters pyrolysiert werden. Die Untersuchung soll zeigen, dass das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet ist, Altholz zu verwerten.

12.2 Ergebnisse und Diskussion

Das untersuchte Altholzkontingent wurde freundlicherweise vom *Bergischen-Abfall-Verband* (BAV) zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungen wurden an der LWS-Holz durchgeführt. Vor der eigentlichen Pyrolyse wurde das Eintragsgut gemahlen und die geeignete Korngröße ausgesiebt. Als Referenzversuch dient die Pyrolyse von nicht kontaminiertem Buchenholz.

Die Eigenschaften des Eintragsgutes, sowie des Referenz-Eintragsgut Buchenholz, sind in Tabelle 52 und in Abbildung 42 dargestellt.

Tabelle 52: Eigenschaften des Eintragsgutes BAV-Altholz

Eintragsgut	[-]	Altholz	Buchenholz
Lieferant	[-]	BAV	Rettenmeier
Zusatzbezeichnung	[-]	Fraktion H2/H3	Referenz TP44
Korngröße	[mm]	1-3	1-3
Glührückstand atro	[m%]	3,57	0,58
Eintragsgutfeuchte	[m%]	11,80	5,44
Elementaranalyse			
C	[m%]	48,96	36,62
H	[m%]	6,16	8,54
N	[m%]	0,09	0,27
O*	[m%]	44,79	54,57
Heizwert	[MJ/kg]	17,37	15,66

* Differenz zu 100%

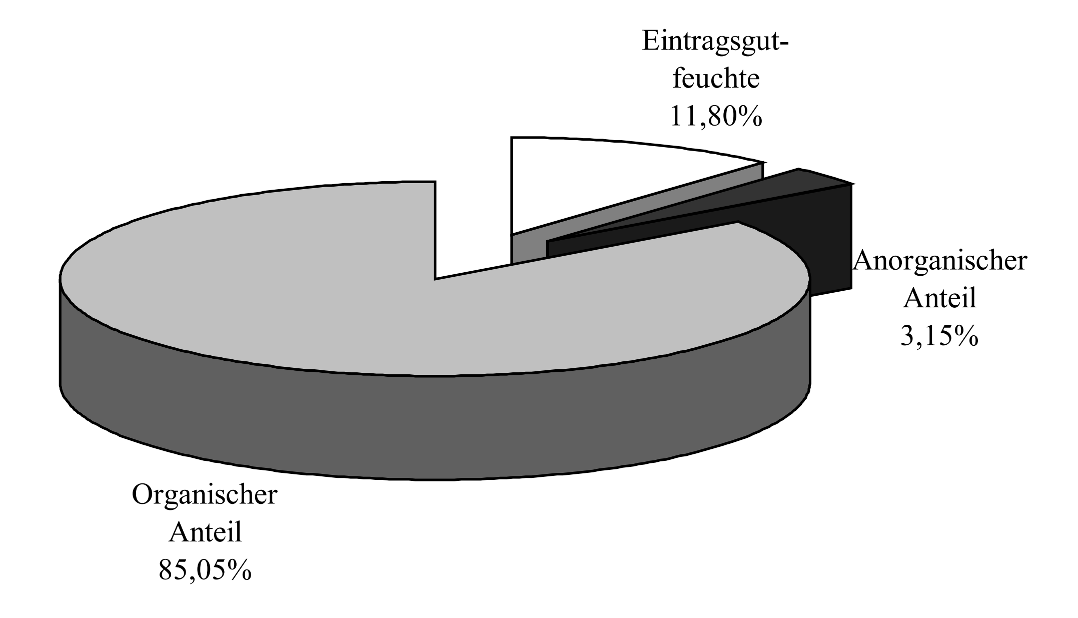


Abbildung 42: Zusammensetzung von BAV-Altholz

Das Eintragsgut BAV-Altholz ließ sich problemlos mit der LWS-Holz umsetzen. Zur Sicherheit wurde jedoch die mögliche maximale Durchsatzleistung der Anlage nur zu 66% ausgenutzt. Die Versuchsparameter des Altholz-Versuches TP49 sind in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Versuchsparameter von TP49 (Altholz-BAV)

Versuchsbezeichnung	[-]	TP 49
Reaktor-Temperatur	[°C]	473
Reaktor-Temperatur	[K]	746
Eintragsgut	[-]	Altholz
Wirbelgut	[-]	Quarzsand
Korngröße Wirbelgut	[mm]	0,5-0,6
Dichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	2530
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0032
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1717
Reaktorvolumen	[m³]	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0108
Versuchsdauer	[min]	300
Durchsatz	[g/h]	3320
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	7,06
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	17,46
Verweilzeit im Reaktor	[s]	2,23
Einwaagen		
Eintragsgut	[g]	16602
Eintragsgut atro	[g]	14643
org. Eintrag	[g]	12454
org. Eintrag	[m%]	85,05
Wirbelgut	[g]	5500
Summe Einwaagen	[g]	22102

Die Produktausbeuten der Pyrolyse von BAV-Altholz sind in Tabelle 54 aufgelistet und Abbildung 43 graphisch gezeigt. Die Ausbeute an Altholz-Pyrolyse-Öl ist zwar um 19,4m% niedriger als die Ausbeute an Pyrolyse-Öl des Referenzversuches, sie ist aber mit 48m% noch akzeptabel.

Der Wassergehalt des Pyrolyse-Öls von rechnerisch 33,12m% erscheint zunächst durchschnittlich (25-45m%), ungewöhnlich ist der geringe Anteil des Reaktionswassers von nur 9,69m% am Pyrolyse-Öl. Erklärbar ist dies durch folgendes Argument: Der Anteil an Cellulose im Eintragsgut ist geringer als bei Buchenholz, da sich das Altholz zu einem großen Teil aus Holzwerkstoffen zusammensetzt und daher ein größerer Anteil an künstlichen Polymeren (Leime, Beschichtungen, Anstriche, Lacke und Fremdstoffe) zu erwarten ist. Die Depolymerisation der Cellulose liefert den größten Teil des Reaktionswasser.

Tabelle 54: Massenbilanz von TP49 (Pyrolyse von BAV-Altholz, atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		
Pyrolyse-Öl	[g]	8996,58
Pyrolyse-Öl atro	[g]	7037,54
Wasser im Öl	[g]	1988,19
Wassergehalt Öl	[m%]	33,12
Reaktionswasser	[m%]	9,69
Glührückstand Öl	[m%]	0,10
Organischer Anteil am Öl	[g]	6156,68
Organischer Anteil am Öl	[m%]	68,43
Auswaagen Feststoffe		
Reaktorrückstand	[g]	5055,60
Überlauftonne	[g]	2566,90
Zyklon 1 Rückstand	[g]	517,10
Zyklon 2 Rückstand	[g]	20,60
Rest aus Reinigung	[g]	1391,92
Summe Feststoffe ohne Sand	[g]	4052,12
Auswaage Gas*	[g]	3553
Mittlere Gasdichte	[kg/m³]	0,99
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[m³]	3,61
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[l]	3606

* Differenz zu 100% Bilanzschluss

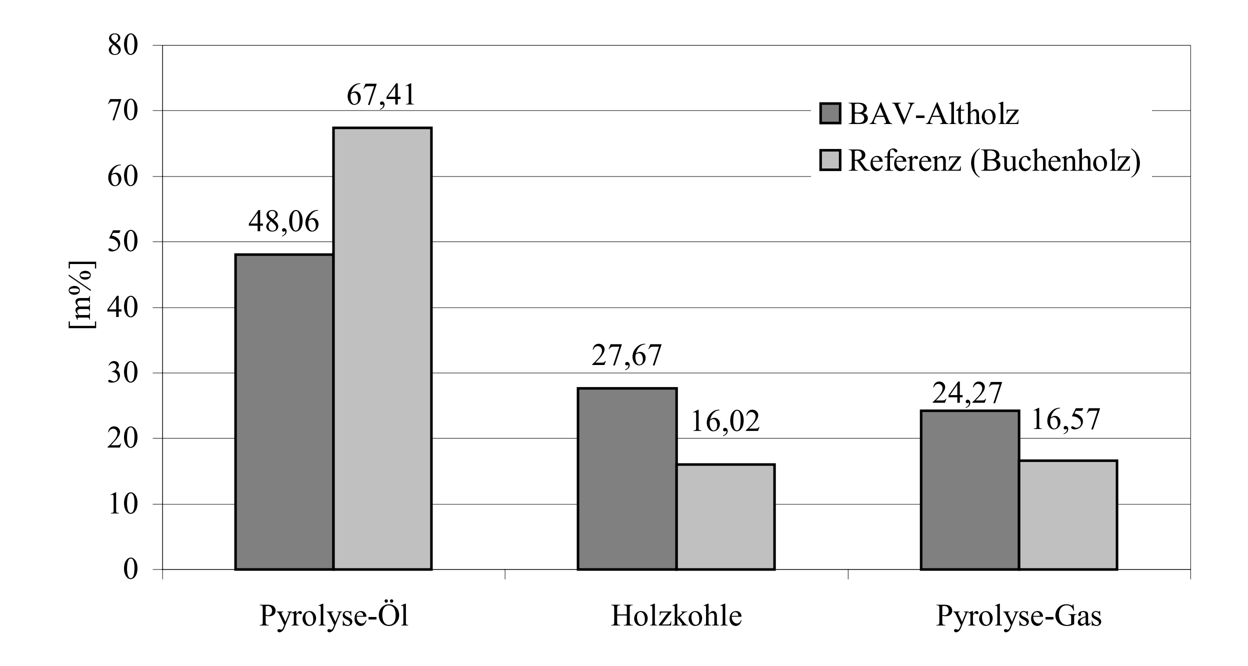


Abbildung 43: Massenbilanz von TP49 (Pyrolyse von BAV-Altholz, atro)

Das bei der Pyrolyse von Altholz entstehende Gas hat die in Tabelle 55 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet werden.

Tabelle 55: Zusammensetzung der Gasfraktion der Altholzpyrolyse TP49

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	51,18
	Kohlendioxid	CO_2	31,87
	Methan	CH_4	10,92
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	2,06
	Ethen	C_2H_4	0,82
	Ethin	C_2H_2	1,00
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,61
	Propen	C_3H_6	0,01
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,06
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,02
	cis-Buten	C_4H_8	0,13
	trans-Buten	C_4H_8	0,12
	iso-Buten	C_4H_8	0,10
Andere	Wasserstoff	H_2	0,55
	Sauerstoff*	O_2	0,21
	Stickstoff*	N_2	0,35
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Tabelle 56: Ölfraktion der Altholzpyrolyse TP49 (Übersicht, org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	11,34
Aldehyde	18,10
Aromaten	0,14
Furane	4,41
Guajacole	2,14
Ketone	18,85
Phenole	0,61
Pyrane	0,14
Zucker	14,11
Summe quantifizierter organischer Verbindungen	69,84

Eine Zusammenfassung der chemischen Gruppen der Einzelkomponenten des Altholz-Pyrolyse-Öls ist in Tabelle 56 gezeigt. Die Zusammensetzung des organischen Anteils des

Altholz-Pyrolyse-Öls, in Tabelle 57 und Tabelle 58 detailliert aufgelistet, zeigt einen im Vergleich zu Buchenholz etwas höheren Anteil an Essigsäure (10,08m%) und einen um den Faktor 5,3 höheren Anteil an Hydroxyacetaldehyd. Obwohl die Bildung von Hydroxyacetaldehyd die Konkurrenzreaktion zur Bildung des kommerziell wertvollen Lävoglukosan ist, liegt auch der Lävoglukosanwert (12,53m%) um den Faktor 3,9 höher als im Buchenholz-Pyrolyse-Öl. Alkohol- und Syringolderivate konnten im Altholz-Pyrolyse-Öl nicht gefunden werden. Phenole sind nur mit 0,61m% im Altholz-Pyrolyse-Öl enthalten, dies ist jedoch etwa doppelt so viel wie in Buchenholz-Pyrolyse-Öl (0,37m%). Verursacht wird der höhere Anteil von Phenolderivaten im Altholz-Pyrolyse-Öl durch Phenol-Formaldehydharz verleimte Holzwerkstoffe im Altholzkontingent.

Tabelle 57: Zusammensetzung der Ölfraktion der Altholzpyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 1

Komponente	[m%]
Säuren	11,34
Essigsäure*	10,08
Propansäure	1,26
Aldehyde	18,10
Hydroxyacetaldehyd*	14,91
3-Hydroxypropanal*	3,19
Aromaten	0,14
Hydrochinon*	0,07
Methylbenzoldiol*	0,07
Furane	4,41
2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran (cis)*	0,44
2,5-Dimethoxy-tetrahydrofuran (trans)*	1,90
Dihydro-methyl-furanon*	0,27
γ-Butyrolacton*	0,31
(5H)-Furan-2-on*	0,68
5-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,14
3-Methyl-(5H)-Furan-2-one*	0,23
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd*	0,43
Guajacole	2,14
Guajacol*	0,31
4-Methylguajacol*	0,34
4-Vinylguajacol*	0,07
Isoeugenol (cis)*	0,03
Isoeugenol (trans)*	0,11
Vanillin*	0,32
Homovanillin*	0,12
Acetoguajacone*	0,10
Guajacylaceton*	0,06
Isomer von Coniferylalkohol*	0,22
Dihydroconiferylalkohol*	0,22
Coniferylaldehyd*	0,26
Ketone	18,85
Hydroxypropanon*	16,11
3-Hydroxy-2- butanon*	0,34
1-Hydroxy-2-butanon*	0,73
1-Acetyloxypropan-2-on*	0,60
2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on*	0,50
3-Methyl-2-cyclopenten-1-on*	0,06
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-3-on*	0,51

Tabelle 58: Zusammensetzung der Ölfraktion der Altholzpyrolyse (detailliert, organischer Anteil) Teil 2

Komponente	[m%]
Phenole	0,61
Phenol*	0,25
o-Cresol*	0,12
m-Cresol*	0,07
p-Cresol*	0,06
2,4- und 2,5-Dimethylphenol*	0,10
3- und 4-Ethylphenol*	0,01
Pyrane	0,14
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,14
Zucker	14,11
Anhydrozucker*	0,17
1,4:3,6-Dianhydro-α-D-glucopyranose*	0,30
1,5-Anhydro-Arabinofuranose*	0,26
1,5-Anhydro-β-D-xylofuranose*	0,42
Lävoglukosan*	12,53
weiterer Anhydrozucker*	0,43
Summe der quantifizierten organischen Verbindungen	69,70

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktr urch Referenzsubstanz ermittelt

Altholz-Pyrolyse-Öl kann als Energieträger betrachtet werden. Hierfür wird der Heizwert des ursprünglichen Eintragsgutes mit der Energiedichte des Altholz-Pyrolyse-Öls verglichen. Der jeweilige Heizwert lässt sich mit der *Dulongschen-Formel*, wie im Methoden-Teil beschrieben, berechnen. Die dafür nötigen elementaranalytischen Daten sind in Tabelle 59 dargestellt.

Tabelle 59: Elementaranalysen von Altholz und Altholz-Pyrolyse-Öl

		BAV-Altholz	Altholz-Pyrolyse-Öl
Element	Formelzeichen	[m%]	[m%]
Kohlenstoff	C	48,96	49,39
Wasserstoff	H	6,16	8,53
Stickstoff	N	0,09	0,33
Sauerstoff*	O	44,79	41,75

*Berechnet als Differenz

Der Heizwert des Altholz-Pyrolyse-Öls ist mit 21,48 MJ/kg nur um 4,11 MJ/kg größer als der ursprüngliche Heizwert des BAV-Altholzes (17,37 MJ/kg). Im Vergleich mit dem

Energiedichtegewinn von knapp 100% bei der Konversion von Buchenholz zu Buchenholz-Pyrolyse-Öl ist der Gewinn bei Altholz (24%) deutlich geringer.

Die mit in den Reaktor eingetragenen anorganischen Feststoffe (Metallteilchen, Aluminiumbeschichtungen usw.) mit einem Massenanteil von 3,75m% am Eintragsgut scheinen die Abscheidungsaggregate (Zyklone/Wäscher/Kühler) nicht negativ zu beeinflussen. Sie finden sich zum Teil in der abgeschiedenen Kohle wieder, der größte Teil verbleibt jedoch im Wirbelbett. Es ist also damit zu rechnen, dass das Wirbelbett nach einer noch unbestimmten Nutzungsdauer ausgetauscht werden muss.

Tabelle 60: ICP-Messungen des TP49- und TP44-Öls

Element	Formelzeichen	TP49-Öl [mg/l]	TP44-Öl [mg/l]
Silber	Ag	0,0560	0,0860
Silber	Ag	0,1790	0,2330
Aluminium	Al	57,7000	1,7000
Bor	B	0,1510	0,0700
Barium	Ba	2,5000	0,3400
Calcium	Ca	123,5000	119,2000
Cadmium	Cd	0,0256	0,0310
Cobalt	Co	0,1910	0,5500
Chrom	Cr	0,4000	0,2827
Kupfer	Cu	0,4000	0,0530
Eisen	Fe	6,3000	0,1000
Gallium	Ga	0,6500	1,1697
Indium	In	0,8600	0,1300
Kalium	K	2,8000	15,9000
Lithium	Li	0,0969	0,0646
Magnesium	Mg	7,7000	9,4000
Mangan	Mn	1,8000	1,2000
Natrium	Na	1,6000	0,4200
Nickel	Ni	0,8290	1,2374
Phosphor	P	7,6000	2,0000
Blei	Pb	2,0000	0,9455
Schwefel	S	4,1000	7,5000
Strontium	Sr	0,3400	0,1000
Zink	Zn	29,4000	0,0400

Alle Pyrolyseprodukte wurden mit den im Methoden-Teil beschriebenen physikalisch-chemischen Methoden analysiert. Zusätzlich wurden von Herrn Schwarz an der BFH Inductiv-Coupled-Plasma Messungen (ICP) zur Bestimmung des Schwermetallgehaltes des

Pyrolyse-Öls durchgeführt. In Tabelle 60 sind die Ergebnisse der ICP-Messungen des Altholz-Pyrolyse-Öls (TP49) und die des Buchenholz-Pyrolyse-Öls (TP44) vergleichend zusammengestellt. Die meisten Metalle im Altholz-Pyrolyse-Öls sind lediglich um den Faktor 0,3-7 höher als das entsprechende Metall im Referenz-Öl. Lediglich die Metalle Aluminium (Faktor 34), Eisen (Faktor 63) und Zink (Faktor 735) zeigen erhöhte Werte im Vergleich mit Buchenholz-Pyrolyse-Öl. Die eben genannten Metalle sind im Vergleich zu Cr, Pb, Ba, Cd oder auch Kupfer ökotoxikologisch deutlich unbedenklicher. Man kann also feststellen, dass Pyrolyse-Öl aus Altholz kein größeres Gefahrenpotential besitzt als Pyrolyse-Öl aus naturbelassenem Laubholz.

12.3 Fraktionierte Kondensation von Altholz-Pyrolyse-Öl

Als Folgeversuch zu der Pyrolyse von Altholz mit Kondensation des Pyrolyse-Öls durch den Strahlwäscher (TP49) sollte die fraktionierte Kondensation der flüchtigen Pyrolyse-Produkte mit verschiedenen Wärmetauschern (TP50) erfolgen. Es soll untersucht werden, ob sich wertvolle Pyrolyse-Produkte wie Lävoglukosan, das zu 14,32m% im org. Anteil des Öls enthalten ist oder Phenole (zur Phenol-Formaldehyd-Harz Herstellung) in einer oder mehreren Fraktionen aufkonzentrieren lassen.

Die erhaltenen Fraktionen: Kühler 1-Fraktion, Kühler 2-Fraktion, Kühler 3-Fraktion und die Elektrofilter-Fraktion waren jedoch nicht stabil. Sie trennen sich nach Erhalt in eine hochviskose- und eine wässrige Phase auf. Die anschließende GC/MS- und GC/FID-Analyse zeigt keine signifikanten Anreicherungen bestimmter Komponenten in den Einzelfraktionen. Das in mehrere Fraktionen zerfallene Öl lässt sich nicht mehr ohne Lösungsvermittler vereinigen und ist daher nicht mehr verwendbar und kommerziell wertlos.

Auf eine Darstellung der einzelnen Analysenergebnisse der verschiedenen Fraktionen soll hier aus Platzgründen verzichtet werden.

12.4 Abgas-Emissionsmessungen nach 17. BImSchV

Für eine Zulassung einer Pyrolyseanlage für die Verwertung von Altholz ist die 17.BImschV verbindlich. Beim Betrieb einer Pyrolyseanlage für Altholz ist mit Emissionen von Abgas aus der Verbrennung von Pyrolyse-Gas zu rechnen, daher wurden im Rahmen des vorgestellten Versuches TP49 Abgas-Emissionsmessungen unter Beteiligung eines dafür zertifizierten

Umwelt-Labors durchgeführt, der *ERGO Forschungsgesellschaft mbH*, anerkannte Messstelle nach §§ 26, 28 BImSchG, 2. BImSchV, §§ 26, 28 der 13. BImSchV, § 10 der 17. BImSchV, Nr. 3.2 TA Luft.

12.4.1 Aufgabenstellung

Untersuchung der Konzentration von Kohlenmonoxid, Gesamtstaub, Gesamtkohlenstoff, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeloxiden, Stickstoffoxiden, Metallen und Dioxinen / Furanen im Abgas einer Pyrolyse-Versuchsanlage (während der Pyrolyse von Altholz, Versuch TP49).

12.4.2 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die *ERGO Forschungsgesellschaft mbH* wurde beauftragt, Emissionsmessungen im Abgas einer Pyrolyse-Versuchsanlage durchzuführen.

Die Abgase der Pyrolyse wurden einer Verbrennung zugeführt. Diese Verbrennungsabgase sollten auf die Parameter untersucht werden, welche in der siebzehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, 17. BImSchV (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe), begrenzt sind. Nachfolgend sind diese Komponenten, die jeweiligen in der 17. BImSchV festgelegten Emissionsgrenzwerte, sowie die gemessenen Werte angegeben. Bei den Meßwerten wurden die bei dem jeweiligen Abgas-Sauerstoffgehalten gemessenen Konzentrationen angeführt (es sind zusätzlich die auf 11 Vol.% Sauerstoff bezogenen Werte angegeben).

Tabelle 61: Messwerte und Begrenzung gemäß 17. BImSchV

Komponente	Messwerte	Begrenzung gemäß 17. BImschV	Einheit
Kohlenmonoxid	> 1000	100	[mg/m³]
Gesamtstaub	1,9	30	[mg/m³]
organische Verbindungen (als Gesamtkohlenstoff)	> 10000	20	[mg/m³]
Chlorwasserstoff	5,8	60	[mg/m³]
Fluorwasserstoff	< 0,5	4	[mg/m³]
Schwefeloxide	0,02	0,20	[g/m³]
Stickstoffoxide	0,257	0,40	[g/m³]
Summe Cd und Tl	0,0009	0,05	[mg/m³]
Hg	0,0004	0,05	[mg/m³]
Summe Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,276	0,50	[mg/m³]
Dioxine / Furane	0,013	0,10	[ng/m³ TE]

Die o.g. Grenzwerte beziehen sich auf einen Zeitraum von einer 1/2 Stunde bzw. bei den Metallen und Dioxinen / Furanen auf die jeweilige Probenahmezeit (entsprechend 17. BImSchV).

Die gemessenen Konzentrationen für die Parameter Gesamtstaub, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeloxide, Stickstoffoxide, Metalle und Dioxine / Furane unterschreiten die Grenzwerte der 17. BImSchV.

Die relativ hohe Wert für den Summenwert der Metalle (ca. 50% des Grenzwertes gemäß 17. BImSchV) ergibt sich durch die Komponenten Kupfer (109 ng/m³), Mangan (115 ng/m³) und Nickel. (27 pg/m³). Es ist wahrscheinlich, dass die erhöhten Werte von Kupfer und Nickel durch die gasführenden Teile der Pyrolyseanlage bzw. des Abgasrohres hervorgerufen werden.

Die deutliche Überschreitung der Komponenten Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff ist primär nicht auf den zu verbrennenden Stoff (Pyrolysegas) zurückzuführen, sondern auf die nicht optimale Verbrennung im Bunsenbrenner (simulierte Nachverbrennung). Bedingt durch die unzureichende Luftzufuhr (O_2 im Abgas deutlich unter 2 Vol.%) und schlechte Vermischung der Gase mit Luft ergab sich eine unvollständige Verbrennung mit den gemessenen hohen Emissionen (die Verbrennung von Erdgas ohne Pyrolysegas ergab für

Kohlenmonoxid und Gesamtkohlenstoff Konzentrationen unter 10 mg/m³ bei einem Sauerstoffgehalt von 12,5 Vol.%).

12.5 Schlussfolgerungen

Schlussfolgernd lassen sich folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen und umsetzen.
- Die Pyrolyse von Altholz führt zu relativ hohen Ausbeuten an flüssigem Produkt (48,06m%) mit einem hohen Anteil an kommerziell wertvollen Einzelkomponenten wie z.B. Lävoglukosan.
- Der berechnete untere Heizwert ließe sich entscheidend verbessern, wenn es gelänge, den Wassergehalt des Öls zu erniedrigen. Hierfür ist eine Vortrocknung des Eintragsgutes geeignet.
- Aufgrund des Verhaltens von Altholz während der Pyrolyse, der erzielten Produktausbeuten und aufgrund der Zusammensetzung des Altholz-Pyrolyse-Öls stellt Altholz ein geeignetes Eintragsgut für Flash-Pyrolyse darstellt. Eine fraktionierte Kondensation der flüchtigen Pyrolyse-Produkte ist jedoch nicht sinnvoll.

13 Pyrolyse von Faserwerkstoffen (HPL)

13.1 Einleitung

Hochdichte Faserwerkstoffe (High-Pressure-Laminates, HPL) finden Verwendung als Faserplatten für den Baubereich, Tischplatten, Möbel, Arbeitsflächen für Küchen und Laboratorien, Gebäudeverkleidungen usw.. Der Werkstoff HPL wird mit einem Anteil von bis zu 30m% Phenol-Formaldehyd-Harz Klebstoffen gefertigt. Die Kosten für die Grundchemikalien zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harz Klebstoffen sind verhältnismäßig hoch, z.B. betragen die Kosten für Phenol ca. 825 Euro/t auf dem europäischen Markt [196]. Dieser Preis und die im Allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit angesprochenen strengeren Gesetzesauflagen könnten zu neuen Wegen für das Recycling von Produktionsabfällen und verbrauchten Faserplatten führen. Ein möglicher Weg ist die Pyrolyse von HPLs (High-Pressure-Laminates, hochdichte Faserplatten). Das Ziel der Pyrolyse von HPLs ist die Zurückgewinnung von Phenolen.

In Zusammenarbeit mit der niederländischen Firma *Trespa-International B.V.* soll untersucht werden, ob das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet ist, bei der Produktion und Verwendung von Faserplatten anfallenden Rest- und Abfallstoffe bzw. Recyclingstoffe sinnvoll zu verwerten. Die im Folgenden beschriebenen Pyrolysen wurden mit Hilfe der LWS-Holz durchgeführt.

Die niederländische Firma *Trespa-International B.V.* hat zwei verschiedene Produkte für die Pyrolyse-Versuche zur Verfügung gestellt. Ein Standard-Produkt mit dem Handelsnamen Trespa Athlon für die Innen- und für die Außenanwendung und ein speziell flammengeschütztes Material mit dem Namen Trespa Meteon.

Trespa Athlon ist ein flächiges Plattenmaterial, das auf Basis thermohärtender Harze homogen mit Zellulosefasern verstärkt ist. Es wird unter hohen Druck und bei hohen Temperaturen hergestellt und mit einer integrierten, dekorativen Oberfläche auf der Basis von Melamin imprägniertem Papier versehen.

Trespa Meteon ist ein flächiges Plattenmaterial auf Basis thermohärtender Harze, das homogen mit Holzfasern verstärkt ist. Es wird unter hohen Druck und hohen Temperaturen hergestellt und mit einer integrierten, dekorativen Oberfläche auf der Basis pigmentierter Harze versehen, die mit Hilfe des "Electron Beam Curing"-Verfahrens gehärtet werden.
Trespa Meteon wird aus 70m% Weichholzfasern aus europäischen Wäldern, aus reaktionsträgen Bindemitteln (größtenteils aus Reststoffen) und mit Farbstoffen ohne Schwermetalle hergestellt. Wichtige Produkteigenschaften sind in Tabelle 62 zusammengestellt. [197]

Tabelle 62: Produkteigenschaften von Trespa-Athlon und –Meteon

Eigenschaften	Werte	Einheit	Norm
Physikalische Eigenschaften			
Rohdichte	1400	[kg/m^3]	ASTM-D 792-91
Thermische Eigenschaften			
Wärmeleitzahl	0,30	[W/mK]	DIN 52612
max. Gebrauchstemp.	130	[°C]	

Ob die Möglichkeit besteht, Phenole aus Pyrolyse-Ölen als Ersatz von synthetischen Phenolen für die Herstellung von Phenol-Formaldehydharz-Klebstoffen zu verwenden, wird von vielen

Arbeitsgruppen untersucht. [198] [199] Details der vorhandenen Literatur sollen hier nicht diskutiert werden.

Die Gruppe um ROY in Kanada untersucht seit längerem, ob die durch Pyrolyse von Nadelholzrinden gewonnenen Phenol-haltigen Pyrolyse-Öle als Substituent für synthetisch hergestellte Phenol-Formaldehydharz-Klebstoffe geeignet sind. ROY arbeitet mit dem im Allgemeinen Teil dieser Arbeit vorgestellten Vortex-Reaktor. [200]

ROY et al. konnten Ausbeuten von 12-21m% (bez. auf feuchtes Eintragsgut) phenolische Anteile erzielen. Dieses an Phenolen reiche Öl wurde ohne weitere Vorbehandlung in verschiedenen Klebstoffrezepturen eingesetzt. Mit diesen Klebstoffen wurden OSB-Platten hergestellt. Es konnten 40m% der üblichen Phenolmenge und 24-30m% der Formaldehyde durch Pyrolyse-Öl ersetzt werden. [201]

13.2 Ergebnisse und Diskussion

Die für die Pyrolyse wichtigen Spezifikationen der Eintragsgüter sind in Tabelle 63 und in Abbildung 44 dargestellt. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass in der Elementaranalyse (CHN) Sauerstoff als Differenz zu 100m% berechnet ist und dieser Wert auch in die Berechnung des Heizwertes eingeht. Da im Eintragsgut jedoch 3,5m% (Trespa Athlon) und 5,83m% (Trespa Meteon) anorganische Feststoffe enthalten sind, wird die Elementaranalyse der tatsächlichen Zusammensetzung nicht ganz gerecht. Der Sauerstoffgehalt wird etwas niedriger sein und der Heizwert damit etwas höher als dargestellt.

Tabelle 63: Eigenschaften der Eintragsgüter

Eintragsgut	[-]	Trespa Athlon	Trespa Meteon
Versuchsnummer	[-]	TP48/TP50	TP52
Korngröße	[mm]	1-3	1-3
Glührückstand atro	[m%]	2,35	5,83
Eintragsgutfeuchte	[m%]	5,67	5,73
Elementaranalyse			
C	[m%]	50,70	48,80
H	[m%]	6,14	6,11
N	[m%]	2,49	1,18
O*	[m%]	40,67	43,91
Heizwert	[MJ/kg]	18,67	17,40

* Differenz zu 100%

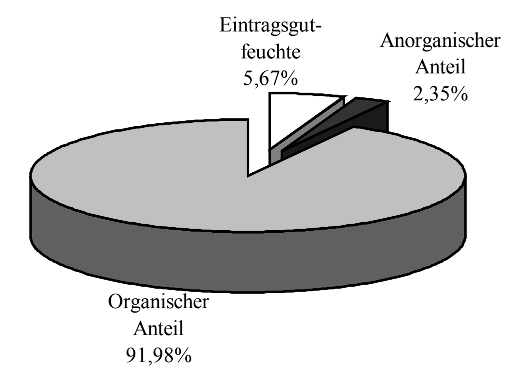


Abbildung 44: Zusammensetzung des Eintragsgutes Trespa-Athlon

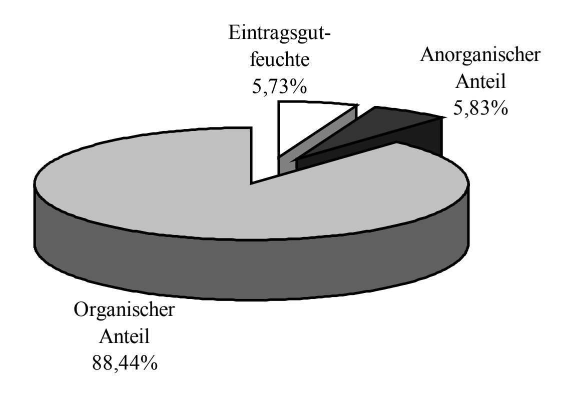


Abbildung 45: Zusammensetzung des Eintragsgutes Trespa-Meteon

Für die Diskussion der Ergebnisse der HPL-Pyrolyse steht der Phenolanteil des Öls im Vordergrund. Auf eine detaillierte Darstellung und Diskussion der organischen Komponenten, die nicht den Phenolverbindungen zugeschrieben werden, wird hier verzichtet. Zunächst wird der Versuch TP48 durchgeführt, um festzustellen, ob das Verfahren geeignet

ist HPL-Abfälle und Reste zu pyrolysieren und ein Pyrolyse-Öl mit einem hohen Phenolanteil zu erhalten. TP50 wurde abweichend hiervon mit fraktionierter Ölkondensation durchgeführt. Es soll festgestellt werden, ob sich phenolische Bestandteile in einer bestimmten Kühlerfraktion anreichern lassen. Der Versuch TP48 wurde mit der Ölkondensation durch den Strahlwäscher durchgeführt. Die durch die Auswertung von TP50 (Eintragsgut Trespa-Athlon) gewonnenen Ergebnisse sollen durch den Versuch TP52 (Eintragsgut Trespa-Meteon) bestätigt werden. Die Versuchsparameter aller Versuche zur HPL-Pyrolyse sind in Tabelle 64 zusammengestellt. Das Eintragsgut wurde von der Firma *Trespa International B.V.* gemahlen und mit seinem ursprünglichen Feuchtegehalt zur Verfügung gestellt. Vor der Pyrolyse wurden die nötigen Kontingente mit einer Korngröße von 1-3 mm herausgesiebt.

Tabelle 64: Versuchsparameter von TP48, TP 50 und TP52

Versuchsbezeichnung	[-]	TP 48	TP 50	TP 52
Reaktor-Temperatur	[°C]	468	454	465
Reaktor-Temperatur	[K]	741	727	727
Eintragsgut	[-]	Trespa Athlon	Trespa Athlon	Trespa Meteon
Wirbelgut	[-]	Quarzsand	Quarzsand	Quarzsand
Korngröße Wirbelgut	[mm]	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6
Dichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	2530	2530	2530
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0032	0,0032	0,0032
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1623	1623	1623
Reaktorvolumen	[m³]	0,014	0,014	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0108	0,0108	0,0108
Versuchsdauer	[min]	117	157	133
Durchsatz	[g/h]	4176	3822	4147
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	5,98	8,45	7,43
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	14,56	20,88	18,37
Verweilzeit im Reaktor	[s]	2,67	1,86	2,12
Einwaagen				
Eintragsgut	[g]	8124	10000	9192
Eintragsgut atro	[g]	7663	9433	8666
org. Eintrag	[g]	7049	8676	7664
org. Eintrag	[m%]	91,98	91,98	88,44
Wirbelgut	[g]	5200	5500	5500
Summe Einwaagen	[g]	13324	15500	14692

Das Eintragsgut HPL der *Trespa International B.V.* ließ sich relativ problemlos mit der LWS-Holz umsetzen. Die hohe Rohdichte des Eintragsgutes führte jedoch zu mangelhafter Abscheidung der pyrolysierten HPL-Partikel durch das Überlaufsystem des Reaktors. Die

Partikel schwimmen nicht, wie z.B. Buchenholzpartikel, auf die Wirbelschicht auf und verlassen durch das Überlauftauchrohr den Reaktor, sondern vermischen sich nahezu homogen mit dem Wirbelgut. Die Produktausbeuten der Pyrolyse von HPL sind in Tabelle 65 aufgelistet und Abbildung 46 graphisch dargestellt.

Auffällig ist der relativ hohe Wasseranteil der erhaltenen Pyrolyse-Öle, bzw. die Summe der Einzelfraktionen, dies liegt wahrscheinlich an der oben angesprochenen problematischen Abführung der Feststoffpartikel aus dem Reaktorraum. An dem verbleibenden Koks im Reaktor finden Sekundärreaktionen statt, welche die Ölausbeute minimieren und gleichzeitig die Pyrolyse-Gas-Ausbeute steigern. Aufgrund des hohen Wasseranteils in den Einzelfraktionen der Versuche TP50 und TP52 trennt sich das Öl der Einzelfraktionen teilweise in zwei Phasen auf. Die Analytik der Einzelfraktionen der Pyrolyse-Öls gestaltet sich schwierig, da homogene Proben kaum zu erhalten waren. Daher resultieren die starken Abweichungen der Versuche mit fraktionierter Kondensation des Pyrolyse-Öls (TP50, TP52) in Vergleich der Pyrolyse von HPL mit der Kondensation über den Strahlwäscher (TP48).

Bei den relativ milden Pyrolyse-Temperatur um 475°C bleiben phenolische Struktur überwiegend erhalten und werden nicht zu kleineren Bruchstücken aufspalten. Eine Pyrolyse-Temperatur unter 450°C würden jedoch die Ausbeute an kondensierbaren Bestandteilen verringern. Die im Vergleich zur Buchenholz-Pyrolyse wird hier eine geringere Öl-Ausbeute von 40-42m% erzielt. Dies liegt jedoch nicht an der gewählten Pyrolysetemperatur, eher könnten hier katalytische Effekte der teilweise anorganischen Beschichtungen und Inhaltsstoffe eine Rolle spielen. Die Ausbeute an Pyrolyse-Öl ist bei allen drei vorgestellten Versuchen geringer als beim Referenzversuch mit Buchenholz. Der deutlich höhere Anteil an Pyrolysekoks bei TP52 in Vergleich zu TP48 und TP50 erklärt sich durch den höheren Anteil an anorganischen Feststoffen im Eintragsgut Meteon.

Tabelle 65: Massenbilanzen der HPL-Pyrolysen (atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		TP48	TP50	TP52
Pyrolyse-Öl*	[g]	3544,20	4711,60	4161,90
Pyrolyse-Öl atro	[g]	3083,58	4144,60	3635,18
Wasser im Öl	[g]	960,82	2262,92	2733,35
Wassergehalt Öl	[m%]	39,39	49,49	66,87
Reaktionswasser	[m%]	23,34	35,99	52,76
Glührückstand Öl	[m%]	0,10	0,10	0,10
Organischer Anteil am Öl	[g]	2252,84	2443,97	1435,39
Organischer Anteil am Öl	[m%]	63,56	51,87	34,49
Auswaagen Feststoffe				
Reaktorrückstand	[g]	4745,90	3316,80	3074,80
Überlauftonne	[g]	2819,80	5508,70	6474,50
Zyklon 1 Rückstand	[g]	172,90	58,30	43,00
Zyklon 2 Rückstand	[g]	27,60	0,00	8,70
Rest aus Reinigung	[g]	0,00	0,00	0,00
Summe Feststoffe ohne Sand	[g]	2566,20	3383,80	4101,00
Auswaage Gas**	[g]	2013,40	1904,60	929,50
Mittlere Gasdichte	[kg/m³]	3,64	1,38	0,89
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[m³]	1,15	1,38	16,47
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[l]	1148,30	1376,00	16467,00

* Summe aller Fraktionen

** Differenz zu 100% Bilanzschluss

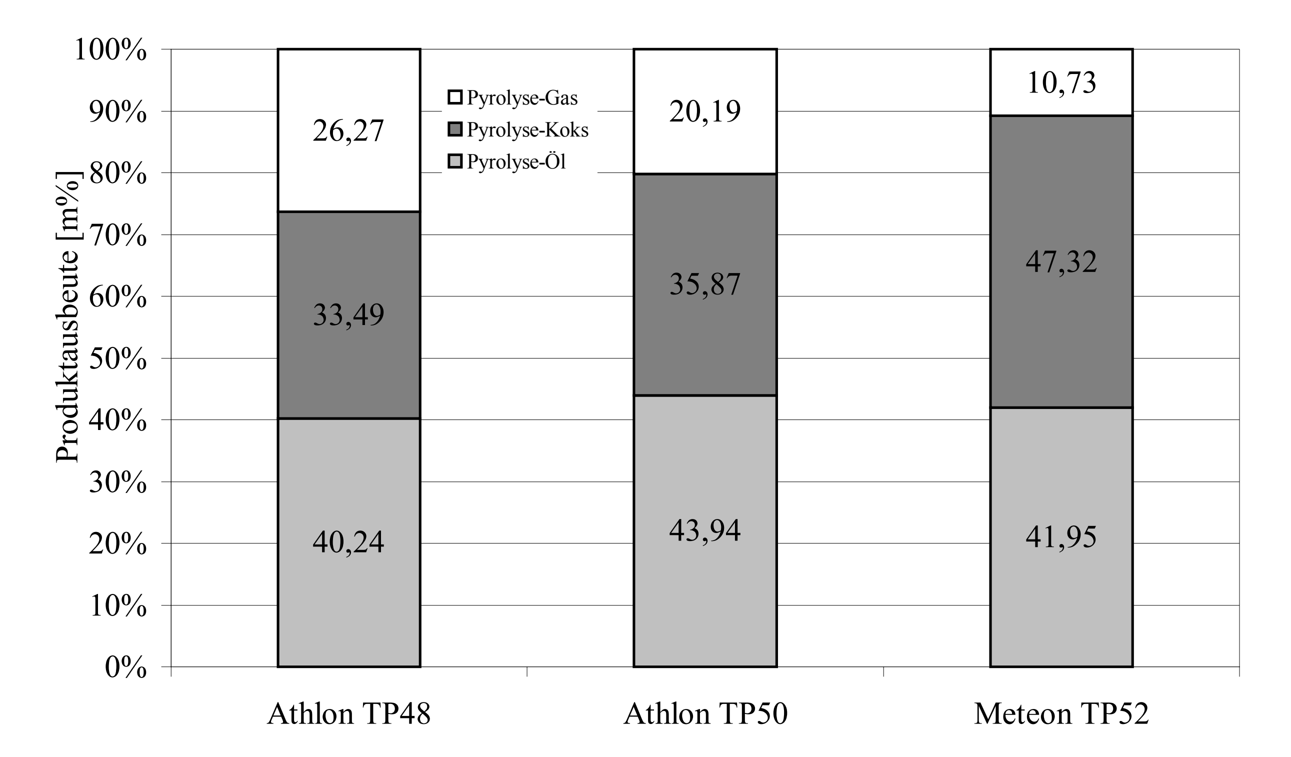


Abbildung 46: Massenbilanzen der HPL-Pyrolysen (atro)

Das bei der Pyrolyse von HPL-Athlon (TP48) entstehenden Pyrolyse-Gas hat die in Tabelle 66 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet werden. Auf die Darstellung der Pyrolyse-Gas Zusammensetzung von TP50 und TP52 wird an dieser Stelle verzichtet, sie ist der von TP48 sehr ähnlich.

Tabelle 66: Zusammensetzung der Gasfraktionen der HPL-Pyrolysen

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	32,11
	Kohlendioxid	CO_2	53,63
	Methan	CH_4	8,00
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	1,64
	Ethen	C_2H_4	0,60
	Ethin	C_2H_2	0,55
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,50
	Propen	C_3H_6	<0,01
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,05
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,06
	cis-Buten	C_4H_8	0,36
	trans-Buten	C_4H_8	0,05
	iso-Buten	C_4H_8	0,05
Andere	Wasserstoff	H_2	1,33
	Sauerstoff*	O_2	0,28
	Stickstoff*	N_2	0,80
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Das bei der Pyrolyse entstehende Öl ist in Tabelle 67 Zusammengefasst. Im Rahmen der in der Einleitung angesprochenen Fragestellung zur HPL-Versuchsreihe soll hier auf eine Diskussion der einzelnen Inhaltsstoffe verzichtet werden. Von besonderem Interesse ist jedoch die phenolische Fraktion der Pyrolyse-Öle.

Tabelle 67: Zusammensetzung der Pyrolyse-Ölfraktionen TP48 (org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	1,57
Alkohole	0,25
Aldehyde	0,27
Furane	2,32
Guajacole	1,62
Ketone	3,84
Phenole	23,30
Pyrane	0,02
Zucker	0,57
Syringole	1,63
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen	35,39

Im Vergleich zum Buchenholz-Referenzversuch ist der Gesamtanteil an Phenolen wie erwartet höher. Im organischen Anteil von Buchenholz-Pyrolyse-Öl finden sich nur 0,37m% Phenole, während das Öl aus Versuch TP48 einen 63-fach höheren Wert (23,30m%) zeigt. Bezogen auf trockenes Eintragsgut entspricht dies einem organischen Massenanteil von 9,4m%. Die eingesetzten Faserplatten bestehen zu rund 30m% aus Phenolformaldehydharzklebern. Es lässt sich also feststellen, dass sich etwa ein Drittel der bei der Herstellung der Werkstoffe eingesetzten Phenole durch die Pyrolyse zurückgewinnen lassen. Die restlichen zwei drittel werden zu kleineren kondensierbaren Molekülen und zu nichtkondensierbaren Permanent-Gasen thermisch abgebaut. Der Grundstoff zur Klebstoffherstellung Phenol ist im Pyrolyse-Öl des HPL-Werkstoffs zu 10m% enthalten und macht demnach die Hälfte aller quantifizierten Phenolderivate aus. Phenolische Einheiten, die nicht durch den Abbau von Harzen entstanden sein können, wie z.B. Syringol- und Guajakolderivate wurden nicht in die Bilanzierung der Phenole mit einbezogen, sie machen in der Summe 3,25m% des organischen Anteils des Pyrolyse-Öls aus.

Die Tabelle 68 zeigt die Phenol-Komponenten des Versuches TP48 neben denen der Einzelfraktionen und –phasen des Versuches TP50. Es soll untersucht werden, ob phenolische Komponenten in bestimmten Fraktionen anzureichern sind. TP 50 zeigt im Vergleich mit TP48 einen geringeren Gesamtphenol-Gehalt von 19,65m%. Dieser ist nur geringfügig niedriger als bei TP48 und ist auf Schwankungen der Einzelanalysen durch ungenaue Probennahme zurückzuführen. Die Einzelphasen waren nicht ideal homogen.

Der Vergleich der Spalten zeigt deutlich, dass sich phenolische Bestandteile nicht signifikant, d.h. deutlich über 50% in den Kühlern 1-3 (verschiedene Kondensationstemperaturen) abscheiden ließen. Zwar sind im Elektrofilter 40% der Phenole abgeschieden worden, aber es sind dort Anteile aller Phenolderivate anzutreffen. Eine genaue Trennung beispielsweise nach Siedebereichen war nicht möglich.

Dieses Ergebnis bezüglich der fraktionierten Kondensation bestätigt auch der weiterführende Versuch TP52 mit dem Eintragsgut Trespa Meteon., auch hier war eine Anreicherung phenolischer Bestandteile nicht möglich.

Tabelle 68: Zusammensetzung des phenolischen Anteils der Pyrolyse-Ölfraktionen von TP48 und TP50 (org. Anteil)

Versuchsbezeichnung	TP48	TP50						
Fraktion	-	K1	K2	K3	E-Fi.	K1	K2	K3
Phase	-	1°	1°	1°	-	$2^{\#}$	$2^{\#}$	$2^{\#}$
Komponente	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]
Phenol*	10,40	0,452	1,177	0,160	2,194	0,244	2,019	0,905
o-Cresol*	7,84	0,423	1,135	0,176	2,111	0,108	0,871	0,424
2,6-Dimethylphenol*		0,092	0,258	0,044	0,497	0,012	0,067	0,041
m-Cresol*	4,20	-	-	0,080	1,037	-	-	0,188
p-Cresol*	0,04	0,211	0,519	-	-	0,051	0,380	-
2-Ethylphenol*		0,024	0,062	0,011	0,125	-	-	-
2,4- und 2,5-Dimethylphenol*	0,83	0,014	0,502	0,078	0,960	0,013	0,174	0,091
2,4,6-Trimethylphenol*		0,039	0,102	0,017	0,204	-	-	-
2,3,6-Trimethylphenol		-	-	-	0,030	-	-	-
3-Ethylphenol*		0,046	0,113	0,029	0,312	0,003	0,022	-
Ethylmethylphenol*		0,038	0,085	0,014	0,188	-	-	-
3-Ethylphenol*		-	-	-	-	-	-	-
4-Ethylphenol*		-	0,010	-	-	-	-	-
Dimethylethylphenol*		0,033	0,080	0,014	0,176	-	-	-
4-Propylphenol*		0,003	-	-	-	-	-	-
3,4-Dimethylphenol*		-	0,006	0,001	0,012	-	-	-
Methylpropylphenol		0,007	0,011	0,002	-	-	-	-
Propenylphenol		0,006	-	-	-	-	-	-
Methylpropenylphenol		0,014	-	0,005	0,093	-	-	-
Summe der Phenole pro Phase	23,30	1,402	4,062	0,634	7,939	0,430	3,534	1,649
Relativer Anteil [%]	100	7,136	20,671	3,224	40,403	2,190	17,983	8,393
Summe der Phenole aller Phasen	23,30	19,650						

wässrige Phase

° hochviskose Phase

* quantifiziert mit GC-FID, Responzfaktor durch Referenzsubstanz ermittelt

Tabelle 69: Zusammensetzung des phenolischen Anteils der Pyrolyse-Ölfraktionen von TP52 (org. Anteil)

Fraktion	K1	K2	K3	E-Fi.	K1	K2
Phase	1°	1°	-	-	2#	2#
Komponente	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]
Phenol*	0,311	0,253	0,118	1,228	0,954	0,160
o-Cresol*	0,234	0,217	0,048	0,932	0,398	0,060
2,6-Dimethylphenol*	0,047	-	0,006	0,215	0,039	0,005
m-Cresol*	0,195	0,164	0,038	0,708	0,319	0,047
p-Cresol*	0,036	0,031	-	0,137	-	-
2-Ethylphenol*	0,005	0,005	-	0,022	-	-
2,4- und 2,5-Dimethylphenol*	0,170	0,152	0,017	0,628	0,120	0,017
2,4,6-Trimethylphenol*	0,024	0,023	-	0,094	-	-
2,3-Dimethylphenol*	0,006	0,006	-	0,025	-	-
3-Ethylphenol*	0,007	0,006	-	0,024	-	-
4-Ethylphenol*	0,002	0,002	-	0,006	-	-
2,3,6-Trimethylphenol	0,003	0,004	-	0,018	-	-
3,4-Dimethylphenol*	0,005	0,004	-	0,020	-	-
Ethylmethylphenol*	0,006	0,005	-	0,028	-	-
2,3,5-Trimtethylphenol	-	0,002	-	-	-	-
4-Hydroxybenzaldehyd*	0,005	0,003	-	0,023	-	-
Summe der Phenole pro Phase	1,056	0,877	0,228	4,110	1,830	0,289
Relativer Anteil [%]	13	10	3	49	22	3
Summe des Phenole aller Phasen	8,39					

wässrige Phase

° hochviskose Phase

* quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktor durch Referenzsubstanz ermittelt

13.3 Schlussfolgerungen

Das Nebenprodukt Holzkohle kann (bei geringen anorganischen Anteilen), wie im Allgemeinen Teil dieser Arbeit angesprochen, zur Aktivkohle veredelt werden. Hier zeigte sich jedoch, das die abgeschiedene Holzkohlefraktion zu 33,41m% aus anorganischen Feststoffen besteht. Dies macht eine weitere Verwendung problematisch. Das Pyrolyse-Gas ist das Produkt mit geringem Wert, es kann als niederkaloriges Brenngas verwendet werden.

Schlussfolgernd lassen sich für Trespa-HPL-Werkstoffe als Eintragsgut für die Pyrolyse folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut HPL ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen.

- Die Pyrolyse von HPL führt im Vergleich zum Referenzversuch zu moderaten Ausbeuten an flüssigem Produkt (40-42m%).
- Eine fraktionierte Kondensation der Öle ist nicht sinnvoll, da sich einzelne Phenolderivate nicht signifikant in verschiedenen Kühlern abscheiden lassen. Auch eine Mischung aller phenolischen Komponenten konnte nicht in ausreichenden Mengen (> 50m%) in einem der drei verwendeten Kühler erhalten werden.
- Durch die Verwendung des Strahlwäschers zur Kondensation konnte ein Öl mit 23,3m% Phenolderivaten erzeugt werden. Phenol selbst ist zu 10,4m% im organischen Anteil des Öls enthalten.
- Die oben genannten Argumente sprechen für eine Verwendung von Faserplatten für die Pyrolyse, besonders im Hinblick auf eine maximale Ausbeute an phenolischen Komponenten. Faserplatten des Typs: Athlon und Meteon der *Trespa International B.V.* sind generell als Eintragsgut für das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet.
- Verbessern ließe sich die Abscheidung der pyrolysierten Koks-Partikel aus dem Reaktor durch die Verwendung einer zirkulierenden Wirbelschicht. Die Partikel könnten dann durch einen nachgeschalteten Wirbelschicht-Vergasungs-Reaktor energetisch verwertet werden und die benötigte Prozesswärme liefern.

14 Pyrolyse von Faserschlamm

14.1 Einleitung

Heutzutage ist Papier-Recycling die übliche Praxis in der Papierindustrie. Eine typische Faserlänge für die Produktion von Papier ist etwa 0,7-0,8 mm für Laubholz- und 2,0-2,5 mm für Nadelholzfasern. Nach einigen Recyclingzyklen sind die Fasern aufgrund der mechanischen Beanspruchung durch den Papierherstellungsprozess zu kurz (unter 0,1-0,2 mm), um eine akzeptablen Papierqualität zu erzielen. Dies gilt auch für die Produktion von Papier aus neuen Fasern, auch hier fallen große Mengen an zu kurzen Fasern an. Diese Fasern werden aus dem Herstellungsprozess ausgeschleust und üblicherweise thermisch entsorgt oder deponiert. Im Jahr 1997 wurden beispielsweise in Deutschland 15.953.36 t neues Papier, Pappe und Kartonagen hergestellt. Als Folge hiervon hatten Deutsche Papiermühlen einen Gesamtausstoß von 239.300 t Faserschlamm allein in 1997. [202] Zusätzlich zur Produktion von neuem Papier wurden im selben Jahr 9.457.411 t Altpapier recycelt. [203] Durch die geringere Qualität des Recyclingpapiers als Rohstoff für die

Produktion von neuem Papier wurden 20-30m% des Altpapiers aufgrund der nicht mehr ausreichenden Länge der Fasern aus dem Prozess entfernt. Das Gesamtaufkommen an Faserschlamm aus der Papierherstellung hatte 1997 daher eine Größenordnung von 1,9 Mio. t. Dieser Faserschlamm enthält einen großen Anteil an organischen Feststoffen, anorganischen Füllstoffen und weiteren chemischen Zusätzen.

Es soll untersucht werden, ob das Hamburger Wirbelschichtverfahren geeignet ist, um aus dem anfallenden Abfallstoff Faserschlamm ein Pyrolyse-Öl in hinreichender Menge und Qualität zu erzeugen. Ein typischer Faserschlamm wurde hierfür von der Papierfabrik *Enso-Stora* in Hagen zur Verfügung gestellt.

Die Bilanz des Pyrolyseversuchs (TP43) und die Ergebnisse der jeweiligen Analysen sollen mit einer früheren Studie von YING zur Pyrolyse von kommunalen und papierindustriellem Klärschlamm verglichen werden. [204]

14.2 Ergebnisse und Diskussion

Die für die Pyrolyse wichtigen Spezifikationen des Eintragsgutes sind in Tabelle 70 dargestellt. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass in der Elementaranalyse (CHN) Sauerstoff meist als Differenz zu 100m% berechnet wird und dieser Wert auch in die Berechnung des Heizwertes eingeht. Da im Eintragsgut jedoch 48,00% anorganische Feststoffe, welche als Glührückstand ermittelt wurden, enthalten sind, wird die Elementaranalyse der tatsächlichen Zusammensetzung nicht gerecht. Der Sauerstoffgehalt wird deutlich niedriger sein. Sauerstoff ist daher als Differenz zu 52,00m% berechnet und dieser Wert geht in die Berechnung des Heizwertes ein.

Tabelle 70: Eigenschaften des Eintragsgutes

Eintragsgut	[-]	Faserschlamm
Versuchsnummer	[-]	TP43
Korngröße	[mm]	1-3
Glührückstand atro	[m%]	48,00
Eintragsgutfeuchte	[m%]	0,94
Elementaranalyse		
C	[m%]	23,90
H	[m%]	3,22
N	[m%]	0,57
O*	[m%]	24,31
Heizwert	[MJ/kg]	8,34

* Differenz zu 100%

Die Versuchsparameter von TP43 sind in Tabelle 71 zusammengestellt. Das Eintragsgut wurde von der Firma *Enso-Stora* unbehandelt mit seinem ursprünglichen Feuchtegehalt zur Verfügung gestellt. Vor der Pyrolyse wurden die nötigen Kontingente getrocknet und eine Fraktion mit einer Korngröße von 1-3 mm herausgesiebt.

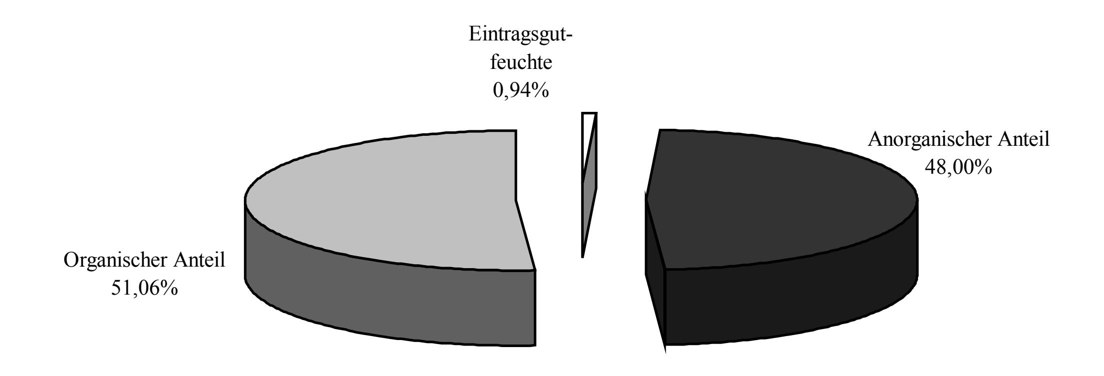


Abbildung 47: Zusammensetzung des Eintragsgutes Faserschlamm

Tabelle 71: Versuchsparameter von TP43

Versuchsbezeichnung	[-]	TP 43
Reaktor-Temperatur	[°C]	485
Reaktor-Temperatur	[K]	759
Eintragsgut	[-]	Faserschlamm
Wirbelgut	[-]	Quarzsand
Korngröße Wirbelgut	[mm]	0,3-0,5
Dichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	2530
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0032
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1873
Reaktorvolumen	[m³]	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0108
Versuchsdauer	[min]	131
Durchsatz	[g/h]	4580
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	4,97
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	12,28
Verweilzeit im Reaktor	[s]	3,16
Einwaagen		
Eintragsgut	[g]	10000
Eintragsgut atro	[g]	9906
org. Eintrag	[g]	5058
org. Eintrag	[m%]	51,06
Wirbelgut	[g]	6000
Summe Einwaagen	[g]	16000

Das Eintragsgut Faserschlamm ließ sich problemlos mit den vorhandenen Fördereinrichtungen in den Reaktor der LWS-Holz eintragen. Extrem problematisch ist jedoch die Abscheidung von Feststoffpartikeln geringer Größe (< 10 µm) und großer Menge. Es zeigte sich während des Versuchsverlaufs, dass die pyrolysierten Fasern die an sie „gebundenen" bzw. anhaftenden anorganischen Feststoffe freigeben und diese sich anschließend sehr fein zerkrümeln. Das dem Reaktor nachgeschaltete Zyklonsystem ist nicht in der Lage, die anfallenden Mengen an kleinen Feststoffpartikeln hinreichend abzuscheiden. Die Feststoffpartikel wurden in den Strahlwäscher eingetragen und dieser drohte zu verstopfen. Das abgeschiedene Produkt-Öl war stark mit anorganischen Feststoffpartikeln kontaminiert und musste mit der Öl-Filtrationsanlage gefiltert werden. Die Produktausbeuten der Pyrolyse von Faserschlamm sind in Tabelle 72 aufgelistet und in Abbildung 47 graphisch gezeigt.

Tabelle 72: Massenbilanzen der Faserschlamm-Pyrolyse (atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		TP43
Pyrolyse-Öl*	[g]	586,85
Pyrolyse-Öl atro	[g]	492,85
Wasser im Öl	[g]	140,02
Wassergehalt Öl	[m%]	23,86
Reaktionswasser	[m%]	7,50
Glührückstand Öl	[m%]	1,40
Organischer Anteil am Öl	[g]	438,61
Organischer Anteil am Öl	[m%]	74,74
Auswaagen Feststoffe		
Reaktorrückstand	[g]	3886,90
Überlauftonne	[g]	5439,50
Zyklon 1 Rückstand	[g]	1845,30
Zyklon 2 Rückstand	[g]	370,70
Rest aus Reinigung	[g]	853,90
Summe Feststoffe ohne Sand	[g]	6396,30
Auswaage Gas**	[g]	3017,00
Mittlere Gasdichte	[kg/m³]	3,64
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[m³]	4,35
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[l]	693,00

* Summe aller Fraktionen

** Differenz zu 100% Bilanzschluss

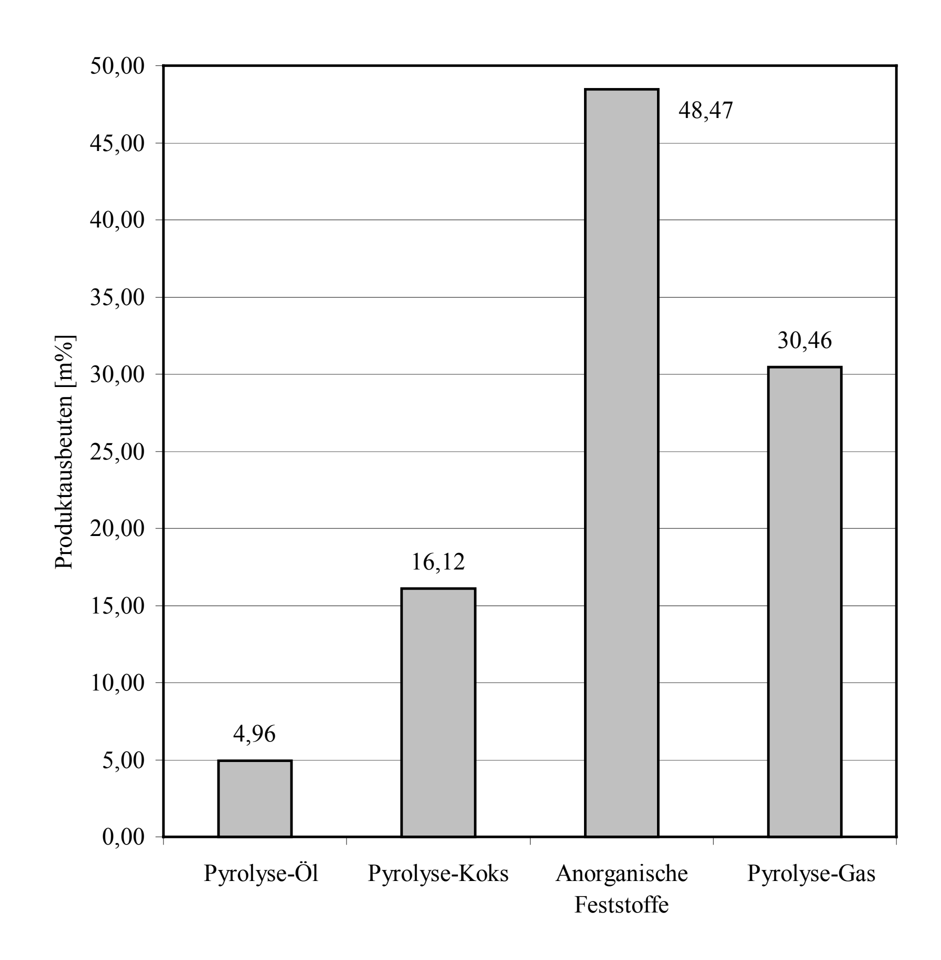


Abbildung 48: Massenbilanzen der Faserschlamm-Pyrolyse (atro)

Die Ausbeute an Pyrolyse-Öl ist deutlich geringer als beim Referenzversuch mit Buchenholz. Der deutlich höhere Anteil an anorganischen Feststoffen, der gemeinsam mit dem Pyrolyse-Koks abgeschieden wird bzw. im Reaktorrückstand verbleibt, erklärt sich durch den höheren Anteil an anorganischen Feststoffen im Eintragsgut. YING fand bei ihren Versuchen zur Pyrolyse von Papier-Faserschlamm bei 500°C (mittlere Reaktortemperatur) Massenanteile von 4,3m% Pyrolyse-Öl, 29m% Pyrolyse-Koks, 4,9m% Pyrolyse-Gas und 44,2m% sogenannten Reaktorrückstand, der sich aus Pyrolyse-Koks und dem anorganischen Feststoffanteil zusammensetzt. Ob der von YING dokumentierte Pyrolyse-Koks größere Anteile an anorganischen Feststoffen enthielt, ließ sich nicht mehr feststellen. Das von YING eingesetzte Fasermaterial stammte ebenfalls aus einer Papierfabrik und hatte eine ähnliche Zusammensetzung (5,7m%Feuchtigkeit, 42,4m% anorganische Feststoffe) wie das hier eingesetzte Material (0,96m%Feuchtigkeit, 48,0m% anorganische Feststoffe).

Das bei der Pyrolyse von Faserschlamm (TP43) entstehende Pyrolyse-Gas hat die in Tabelle 73 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet

werden. Das von YING charakterisierte Pyrolyse-Gas enthielt doppelt soviel Methan und Kohlenmonoxid sowie 22m% weniger Kohlendioxid.

Tabelle 73: Zusammensetzung der Gasfraktionen der Faserschlamm-Pyrolyse

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	23,79
	Kohlendioxid	CO_2	57,95
	Methan	CH_4	4,58
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	2,44
	Ethen	C_2H_4	2,37
	Ethin	C_2H_2	4,02
C3-Gase	Propan	C_3H_8	1,09
	Propen	C_3H_6	<0,01
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,26
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,06
	cis-Buten	C_4H_8	0,41
	trans-Buten	C_4H_8	0,26
	iso-Buten	C_4H_8	0,20
Andere	Wasserstoff	H_2	0,91
	Sauerstoff*	O_2	0,24
	Stickstoff*	N_2	1,43
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Das bei der Pyrolyse entstehende Öl hat die in Tabelle 74 dargestellte Zusammensetzung.

Tabelle 74: Zusammensetzung der Pyrolyse-Ölfraktionen TP43 (org. Anteil)

Komponenten	[m%]
Säuren	3,15
Alkohole	0,05
Aldehyde	0,30
Furane	2,27
Guajacole	5,40
Ketone	2,18
Phenole	3,58
Pyrane	0,20
Zucker	1,01
Syringole	3,01
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen	21,15

Soweit sich die Massenbilanz des Versuches TP43 und des Papierschlamm-Pyrolyse-Versuches von YING (bei 500°C) auch ähneln mögen, so unterschiedlich sind die Pyrolyse-Öle jedoch in ihrer detaillierten Zusammensetzung. Ein direkter Vergleich der Einzelkomponenten ist kaum möglich. Bezogen auf Pyrolyse-Öl inklusive eines Reaktionswasseranteils von 18,9m% fand YING 9,18m% BTX-Aromaten, 13m% Styrol und diverse polykondensierte Aromaten. Ungewöhnlich ist dies in Hinblick auf das Eintragsgut Papierschlamm.

Üblicherweise bestehen Papierfasern zum größten Teil aus Cellulose und nur zu einem sehr geringen Anteil aus Lignin, dem „Aromaten-Lieferanten“ bei der Pyrolyse. Typische thermische Abbauprodukte des Lignins sind jedoch nicht durch YING dokumentiert. Celluloseabbauprodukte finden sich in der Charakterisierung der Öle von YING nicht. Aromatische Strukturen wie von YING vorgeschlagen könnten jedoch nur durch De-novo-Synthese aus primären Spaltprodukten des Papierschlamms bei der Pyrolyse entstanden sein. In Anbetracht der geringen Verweilzeit der Produkte in der heißen Reaktorzone unter 10 s widerspricht dies jedoch den im Allgemeinen Teil der vorliegenden Arbeit diskutierten Pyrolysemechanismen und -kinetiken.

Im Vergleich zum Buchenholz Referenzversuch konnte insgesamt bei dem hier diskutierten Versuch TP43 nur ein relativ geringer Anteil (21,5m%) des Pyrolyse-Öls quantifiziert werden.

Tabelle 75: Detaillierte Zusammensetzung des Pyrolyse-Öls aus TP43 (org. Anteil) Teil 1

Essigsäure*	3,15
Alkohole	0,05
1,2-Ethandiol	0,05
Aldehyde	0,30
Hydroxyacetaldehyd*	0,05
Crotonaldehyd*	0,02
3-Hydroxypropanal**	0,23
Furane	2,27
2-Furaldehyd*	1,61
Dihydromethylfuranon*	0,08
γ–Butyrolacton*	0,07
(5H)-Furan-2-on*	0,32
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd*	0,08
5-Methyl-(5H)-furan-2-on*	0,12
Guajacole	5,40
Guajacol*	0,47
4-Methylguajacol*	0,52
4-Ethylguajacol*	0,27
4-Vinylguajacol**	0,77
Eugenol*	0,29
4-Propylguajacol*	0,09
Isoeugenol (cis)*	0,23
Isoeugenol (trans)*	0,84
Vanillin*	0,60
Homovanillin**	0,23
Acetoguajacon*	0,23
Guajacylaceton*	0,22
Isomer von Coniferylalkohol	0,49
Coniferylalkohol (trans)*	0,11
Coniferylaldehyd*	0,05
Ketone	2,18
Hydroxypropanon*	0,13
1-Hydroxy-2-butanon*	0,11
2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on*	0,03
3-Methyl-2-cyclopenten-1-on*	0,81
Dimethyl-2-cyclopentene-1-on	0,16
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-3-on*	0,93

Tabelle 76: Detaillierte Zusammensetzung des Pyrolyse-Öls aus TP43 (org. Anteil) Teil 2

Komponente	[m%]
Phenole	3,58
Phenol*	1,05
o-Cresol*	0,60
m-Cresol*	0,48
p-Cresol*	0,52
2,4- und 2,5-Dimethylphenol*	0,74
3- und 4-Ethylphenol*	0,19
Pyrane	0,20
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-pyran-4-on*	0,20
Zucker	1,01
1,4:3,6-Dianhydro-a-D-glucopyranose*	0,32
Lävoglukosan*	0,69
Syringole	3,01
Syringol*	0,27
4-Methylsyringol*	0,21
4-Ethylsyringol*	0,16
4-Vinylsyringol*	0,38
4-Allyl- and 4-Propylsyringol*	0,35
4-Propenylsyringol (cis)*	0,21
4-Propenylsyringol (trans)*	0,39
Syringaldehyd*	0,20
Homosyringaldehyd*	0,02
Acetosyringon*	0,07
Syringylaceton*	0,06
Isomer von Sinapylalkohol*	0,24
Sinapylalkohol (cis)*	0,07
Sinapylalkohol (trans)*	0,07
Propiosyringon	0,04
Dihydrosinapylalkohol	0,04
Sinapaldehyd*	0,23
Summe aller quantifizierten org. Verbindungen	21,15

*quantifiziert mit GC/FID, Responzfaktr urch Referenzsubstanz ermittelt

Für eine Abschätzung der Nutzung von Faserschlamm-Pyrolyse-Öls als Energieträger muß der Heizwert des ursprünglichen Eintragsgutes mit dem des Pyrolyse-Öls verglichen werden. Der jeweilige Heizwert lässt sich leicht mit der *Dulongschen-Formel*, wie im Methoden-Teil beschrieben, berechnen. Die hierfür nötigen elementaranalytischen Daten sind in Tabelle 77 aufgeführt.

Tabelle 77: Heizwert von Faserschlamm-Pyrolyse-Öl

Elementaranalyse		Faserschlamm-Pyrolyse-Öl
C	[m%]	60,38
H	[m%]	8,02
N	[m%]	4,14
O*	[m%]	27,46
Heizwert	[MJ/kg]	27,04

* Differenz zu 100%

Der Heizwert des Faserschlamm-Pyrolyse-Öls ist mit ca. 27 MJ/kg dreimal so hoch wie der ursprüngliche Heizwert vom Faserschlamm (8,34 MJ/kg). Im Vergleich mit dem Energiedichtegewinn von knapp 100% bei der Konversion von Buchenholz zu Buchenholz-Pyrolyse-Öl ist bei Faserschlamm-Pyrolyse-Öl ein Gewinn an Energiedichte von 200% zu verzeichnen.

Der Wassergehalt des Pyrolyse-Öls aus Faserschlamm beträgt 23,86m% (bei einer eingetragenen Eintragsgutfeuchte von 0,96m%) und ist damit als eher niedrig zu bewerten.

14.3 Schlussfolgerungen

Das Nebenprodukt Holzkohle kann, wenn es geringe anorganischen Anteilen enthält, wie im Allgemeinen Teil dieser Arbeit angesprochen zur Aktivkohle veredelt werden. Hier zeigte sich jedoch, das die abgeschiedene Koksfraktion zu 75,04m% aus anorganischen Feststoffen besteht. Dies macht eine weitere Verwendung problematisch zumal die anorganischen Feststoffe aus Papierzuschlag-Chemikalien wie dem Füller $Ca(CO_3)$, Kaolin und anderen vergleichsweise billigen Hilfsstoffen bestehen. Sie haben keinen großen Wert und ein Wiedergewinnen dieser Stoffe ist aus ökonomischer Sicht nicht sinnvoll. Das Pyrolyse-Gas ist ein Produkt mit geringem Wert, es kann als niederkaloriges Brenngas verwendet werden.

Schlussfolgernd lassen sich für Faserschlamm als Eintragsgut für die Pyrolyse folgende Aussagen formulieren:

- Das Eintragsgut Faserschlamm ließ sich leicht mit der Fördereinrichtung der LWS-Holz in den Reaktor eintragen. Die aus dem Reaktor ausgetragenen Feststoffe ließen sich nicht hinreichend aus dem Gasstrom entfernen und kontaminierten das Öl stark.

- Die Pyrolyse von Faserschlamm führt im Vergleich zum Referenzversuch „Buchenholz-Pyrolyse“ zu sehr niedrigen Ausbeuten an flüssigem Produkt (5m%).
- Die oben genannten Argumente sprechen gegen eine Verwendung von Faserschlamm in der Pyrolyse mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren. Faserschlamm mit einem hohen Anteil an anorganischen Feststoffen ist generell als Eintragsgut für das Hamburger Wirbelschichtverfahren ungeeignet.
- Die Identifizierung und Quantifizierung der thermischen Abbauprodukte von Papierschlamm konnte im Vergleich zu früheren Studien deutlich verbessert werden. Die Versuchsparameter und die makroskopische Massenbilanz blieben hierbei vergleichbar.

15 Fraktionierung von Pyrolyse-Öl

15.1 Einleitung

Pyrolyse-Öl in seiner Gesamtheit ist in den Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt. Es kann in jedem Fall, wie bereits mehrfach angesprochen, thermisch genutzt werden. Auch eine stoffliche Verwertung als Gesamt-Öl für die Klebstoff- oder Depotdüngemittelproduktion u.a. ist möglich. Für eine umfassende Nutzung der im Öl vorhandenen Einzelkomponenten ist jedoch eine Fraktionierung der einzelnen chemischen Gruppen und eine Isolierung von Einzelkomponenten nötig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erste Ansätze zur Fraktionierung und Isolierung von Einzelkomponenten aus Biomasse-Pyrolyse-Öl untersucht. Hierfür wurde die im Methoden-Teil beschriebene Methode der Kapillar-Destillation sowie die Methode der Extraktion an festen Phasen (SPE) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

15.2 Ergebnisse und Diskussion der Kapillar-Destillation von Pyrolyseöl

Für die atmosphärische Destillation wurden gefilterte (2µm) Fraktionen des Pyrolyse-Öls aus Bambus (TP29) verwendet. Der Versuch TP29 zeigte, dass die Auftrennung von Pyrolyse-Öl durch fraktionierte Kondensation bei verschiedenen Kondensationstemperaturen keine signifikante Anreicherung von chemischen Gruppen in den Kondensaten zur Folge hatte. Erwartet wird jedoch, das eine Destillation der Fraktionen eine Anreicherung an chemischen Gruppen im Destillat zeigt. Erfahrungen aus atmosphärischen Destillationen von Pyrolyse-Öl

aus der Kunststoffpyrolyse bestätigen dies deutlich. Die Massenbilanz der Destillation ist in Tabelle 78 dargestellt.

Tabelle 78: Bilanz der Destillation von Pyrolyse-Öl Fraktionen

Öl-Fraktionen	Destillat [m%]	Sumpf [m%]
Kühler 1	33,93	66,07
Kühler 2	62,91	37,09
Kühler 3	88,01	11,99
Elekrofilter	49,23	50,77

Die Einzelfraktionen des TP29-Öls zeigen in der Massenbilanz unterschiedliche Ergebnisse. Die Fraktion des Kühlers 1 (K1) und die des Elektrofilters (E-Fi) zeigen einen sehr niedrigen quantitativen Erfolg der Destillation. Die Fraktionen des Kühlers 2 (K2) und die des Kühlers 3 (K3) zeigen deutlich bessere Bilanzen mit 63 und 88m% Destillationserfolg. Nachteilig bei der Methode der Kapillar-Destillation ist jedoch, dass keine Siedeschnitte vom Destillat abgenommen werden können und die Destillate nach der Destillation detailliert durch chromatographische Methoden getrennt und quantifiziert werden müssen. Der Sumpf der Destillation besteht nicht wie bei Destillationen von Pyrolyse-Ölen üblich aus einem hochmolekularen Öl-Anteil sondern aus verkoksten und ursprünglichen Pyrolyse-Öl-Komponenten. Ein Siedebereich von Pyrolyse-Öl aus Biomasse lässt sich nicht festlegen, mit einem Anstieg der Temperatur lässt sich beginnende Zersetzung des Pyrolyse-Öls feststellen. Das Öl zeigt beginnende Zersetzung ab ca. 80°C.

In Tabelle 79 sind die Einzelkomponenten des Pyrolyse-Öls (bez. auf feuchtes Öl) vergleichend nebeneinandergestellt. Man erkennt einfach, dass die einzelnen Fraktionen, K1, K2, K3 und E-Fi sich annähernd gleich bei der Destillation verhalten. Die im Folgenden getroffenen Aussagen treffen auf jede der destillierten Fraktionen zu.

Die Destillate zeigen einen deutlich höheren (Faktor 2) Anteil an Essigsäure als das eingesetzte Pyrolyse-Öl. Die Anteile der meisten Celluloseabbauprodukte sind ähnlich dem eingesetzten Pyrolyse-Öl. Lediglich das Hauptprodukt des Celluloseabbaus: Lävoglukosan findet sich nicht im Destillat wieder, sondern verbleibt im Destillatsumpf. Die Abbauprodukte des Lignins, die Syringol- und Guajakolderivate aus dem Pyrolyse-Öl finden sich ebenfalls ausschließlich im Sumpf der Destillation wieder, im Destillat sind sie nicht enthalten. Einige

wenige Einzelkomponenten, wie z-B. Lävoglukosan, konnten zwar im Sumpf angereichert werden. Aufgrund von partieller Zersetzung und ungenügender Quantität ist dieser nicht mehr zu verwenden.

15.3 Schlussfolgerungen zur Kapillar-Destillation von Pyrolyse-Öl

Aufgrund der oben getroffenen Aussagen lässt sich schlussfolgern:

- Die Kapillar-Destillation von Pyrolyse-Öl führt nicht zu dem gewünschtem Erfolg der Auftrennung von Pyrolyse-Öl in chemische Gruppen oder Einzelkomponenten.
- Essigsäure ließ sich im Destillat anreichern, ist jedoch eine Komponente mit kommerziell niedrigem Wert.
- Aufgrund der Ergebnisse der Kapillar-Destillation bezüglich der An- oder Abreicherung von Komponenten im Pyrolyse-Öl erscheint eine Destillation in größerem Maßstab mit der Möglichkeit der Abnahme von Siedeschnitten nicht sinnvoll.

Tabelle 79: Einzelkomponenten der Fraktionen im Vergleich

Komponente	K1 orig. [m%]	K2 orig. [m%]	K3 orig. [m%]	E-Fi orig. [m%]	K1 Dest. [m%]	K2 Dest. [m%]	K3 Dest. [m%]	E-Fi Dest. [m%]	K1 Sumpf [m%]	K2 Sumpf [m%]	K3 Sumpf [m%]	E-Fi Sumpf [m%]
Hydroxyacetaldehyd	2,79	2,94	2,35	0,75	0,42	0,91	0,73	0,34	-	-	0,33	-
Crotonaldehyd	-	-	0,08	0,22	0,08	0,05	0,10	0,80	-	-	-	0,02
Essigsäure	2,72	5,43	4,20	3,18	7,75	7,35	4,54	7,91	4,82	4,91	5,84	2,95
Hydroxypropanon	3,80	4,65	3,60	2,85	3,10	3,68	2,67	4,27	3,61	4,22	5,13	1,94
1,2 Ethandiol	0,24	0,18	0,12	0,40	0,26	0,15	1,43	0,99	0,20	0,15	-	0,23
1-Hydroxy-2-butan-1-on	0,32	0,36	0,23	0,30	0,24	0,27	0,18	0,37	0,36	0,40	0,33	0,25
2-Furfural	0,79	0,73	0,52	1,25	1,05	0,88	0,48	1,75	0,51	0,42	0,16	0,79
α-Angelicalactone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dihydromethylfuranon	0,20	0,17	0,04	0,19	0,03	0,02	-	0,17	0,04	0,02	0,06	0,06
3-Methyl-2-Cyclopentene-1-on	0,10	0,77	0,02	0,14	0,03	0,04	0,01	0,09	0,13	0,12	0,04	0,14
γ-Butyrolactone	0,14	0,10	0,04	0,16	0,02	0,04	0,02	0,04	0,25	0,31	0,31	0,18
(5H)-Furan-2-on	0,33	0,23	0,09	0,30	0,04	0,05	0,02	0,09	0,33	0,32	0,33	0,22
3-Methyl-(5H)-Furan-2-on	0,06	0,05	-	0,09	-	0,01	0,01	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-Pyran-2-on	0,05	0,03	-	0,06	-	-	-	-	0,02	0,02	0,05	-
2-Hydroxy-1-methyl-1-Cycolpentene-3-on	0,50	0,35	0,10	0,60	0,08	0,08	0,03	0,09	0,83	0,87	0,57	0,69
Phenol	0,20	0,15	0,04	0,24	0,06	0,07	0,02	0,08	0,30	0,32	0,12	0,27
Guajacol	0,21	0,14	0,03	0,26	0,10	0,08	0,03	0,13	0,27	0,23	0,07	0,27
o-Cresol	0,11	0,08	0,02	0,14	0,05	0,05	0,01	0,05	0,15	0,13	0,02	0,16
p-Cresol	0,05	0,03	0,01	0,06	0,02	0,02	0,01	0,05	0,08	0,08	-	0,07
m-Cresol	0,14	0,09	-	0,18	0,01	0,01	-	0,02	0,18	0,18	0,02	0,19
4-Methylguajacol	0,16	0,08	0,02	0,19	0,05	0,04	0,01	0,06	0,21	0,18	0,03	0,20
2,4- and 2,5-Dimethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3- and 4-Ethylphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Ethylguajacol	-	0,02	-	0,02	-	0,01	-	-	0,13	-	0,01	-
4-Vinylguajacol	0,04	0,04	-	0,12	-	-	-	-	0,07	0,02	0,01	0,09
Eugenol	0,07	0,04	-	0,10	0,01	0,01	-	0,01	0,12	0,10	0,02	0,12
4-Propylguajacol	0,01	0,01	-	0,02	-	-	-	-	0,02	0,02	-	0,02
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd	0,09	0,05	-	0,12	-	-	-	-	0,10	0,08	0,09	0,08
Syringol	0,60	0,31	0,07	0,70	-	0,01	-	0,01	0,94	0,80	0,47	0,84
Isoeugenol (cis)	0,07	0,04	-	0,10	-	-	-	-	0,07	0,05	0,01	0,11
Isoeugenol (trans)	0,22	0,12	0,01	0,34	-	-	-	-	0,13	0,08	0,04	0,19
4-Methylsyringol	0,26	0,11	0,02	0,29	-	-	-	-	0,43	0,34	0,06	0,39
Vanillin	-	-	-	0,14	-	-	-	-	0,14	0,12	0,08	0,15
Homovanillin	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	
4-Ethylsyringol	0,12	0,06	-	0,14	-	-	-	-	0,17	0,13	0,06	0,17
Acetoguajakon	0,06	0,03	-	0,07	-	-	-	-	0,12	0,11	0,08	0,11
4-Vinylsyringol	0,08	0,04	-	0,24	-	-	-	-	0,04	0,04	-	0,07
Guajacylaceton	0,04	0,01	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,03	-
4-Allyl- and 4-Propylsyringol	0,15	0,07	0,01	0,21	-	-	-	-	0,25	0,19	0,06	0,25
Isomer von Coniferylalkohol	0,05	0,03	-	0,10	-	-	-	-	0,05	0,05	0,04	0,07
4-Propenylsyringol (cis)	0,13	0,05	-	0,19	-	-	-	-	0,17	0,17	0,02	0,23
Lävoglukosan	2,53	2,49	0,71	4,33	-	-	-	-	3,88	3,53	3,99	5,02
4-Propenylsyringol (trans)	0,36	0,14	-	0,56	-	-	-	-	0,34	0,20	0,04	0,51
Syringaldehyd	0,09	0,07	-	0,32	-	-	-	-	0,27	0,21	0,17	0,40
Homosyringaldehyd	-	0,01	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetosyringon	0,05	0,04	-	0,15	-	-	-	-	0,17	0,15	0,12	0,22
Coniferylalkohol (trans)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coniferylaldehyd	-	-	-	0,07	-	-	-	-	0,02	0,02	-	0,06
Syringylaceton	0,04	0,03	-	0,08	-	-	-	-	0,08	0,07	0,07	0,10
Propiosyringon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isomer von Sinapylalkohol	0,02	0,01	-	0,04	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,02
Sinapylalkohol (cis)	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-
Sinapaldehyd	0,03	0,04	0,03	1,35	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,08	0,06	0,19
Summe der quantifizierten Verbindungen	18,04	20,41	12,37	21,53	13,44	13,88	10,34	17,38	20,19	19,51	19,04	18,07

15.4 Ergebnisse und Diskussion der Festphasen-Extraktion (SPE) von Pyrolyse-Öl

Für die Extraktion wurde ein Pyrolyse-Öl aus Buchenholz des Versuches TP39 eingesetzt. Der Versuch TP39 entspricht in seinen Versuchparametern dem bereits mehrfach zitierten Versuch TP44. Es wurden nacheinander folgende Lösungsmittel in aufsteigender Polarität als Elutionsmittel eingesetzt: Hexan, 1-Chlorbutan, Dichlormethan, Ethylacetat, Methanol. Die erhaltenen Extrakte wurden wie im Methoden-Teil beschrieben mittels GC/MS identifiziert. Eine genaue Quantifizierung war nicht möglich. Um eine Aussage darüber zu treffen, ob eine Extraktion von Pyrolyse-Öl eine Anreicherung von chemischen Gruppen oder Einzelverbindungen zur Folge hat, reicht ein relativer Vergleich der Peakflächen jedoch aus. Eine vergleichende Übersicht über die identifizierten Einzelverbindungen unterteilt in Abbauproduktgruppen in den Extraktfraktionen zeig die Tabelle 80 und die Tabelle 81.

Die Extrakte der Elutionsmittel, Hexan, 1-Chlorbutan, Dichlormethan beinhalten nahezu das gesamte Spektrum der identifizierten Inhaltsstoffe. Phenole, Guajakol- und Syringolderivate sind relativ unspezifisch in allen drei Fraktionen enthalten. Lediglich die Kohlenhydratabbauprodukte, unter ihnen auch das kommerziell wertvolle Lävoglukosan ist in den Fraktionen der polaren Elutionsmittel Ethylacetat und Methanol angereichert. Eine Extraktion von Pyrolyse-Öl zur Abtrennung der Kohlenhydratabbauprodukte vom Gesamt-Öl durch polare Elutionsmittel erscheint sinnvoll. Optimiert werden sollte eine Extraktion von Pyrolyse-Öl jedoch nur zielgerichtet.

Tabelle 80: Übersicht über die identifizierten Einzelverbindungen in den Extraktfraktionen (Teil 1)

Elutionsmittel	Hexan	1-Chlorbutan	Dichlormethan	Ethylacetat	Methanol
Komponente im Extrakt	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche
Abbauprodukte der Cellulose					
Hydroxypropanon	41499	548952	513587	116451	-
Propanonsäure	18134	58873	18933	9348	-
1,2 Ethanediol	23030	8516	-	-	42265
1-Hydroxy-2-butanon	18244	157623	60422	11438	-
3-Hydroxypropanal	8187	84748	91786	35271	-
Glyoxal-Derivat	15578	135007	162434	74584	-
2-Cyclopenten-1-on	-	121108	-	-	-
2-Furaldehyd	168746	244863	56561	23129	-
1-Acetyloxypropan-2-on	15448	61160	10758	-	-
2-Methyl-2-Cyclopenten-1-on	31129	55279	5045	-	-
Tetrahydro-4-methyl-3-furanon	-	71605	35582	9714	-
2-Acetylfuran	14332	7400	1194	-	-
2-Hydroxy-2-Cyclopenten-1-on	20994	238684	115155	34701	-
Dihydro-methyl-furanon	-	-	-	13882	-
5-Methyl-2-furaldehyde	21487	16328	-	-	-
3-Methyl-2-Cyclopentene-1-on	-	81532	13878	1726	-
γ-Butyrolacton	-	77471	18998	3508	-
(5H)-Furan-2-on	-	182154	54764	6724	-
5-Methyl-(5H)-Furan-2-on	-	49087	7286	-	-
3-Hydroxy-5,6-dihydro-(4H)-Pyran-4-on	-	51111	25612	14711	8255
2-Hydroxy-3-methyl-2-Cyclopentene-1-on	33054	306343	69917	17740	-
3-Methyl-(5H)-Furan-2-on	-	45401	-	-	-
Kohlenhydrat eines Anhydrozuckers	-	-	-	28506	53625
Kohlenhydrat eines Anhydrozuckers	-	-	-	-	13211
Kohlenhydrat eines Anhydrozuckers				13296	-
1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose	-	-	20758	14450	-
1,5-Anhydroarabinofuranose	-	-	10413	-	-
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd	-	-	24151	-	-
Lävoglukosan	-	-	-	276727	512655
Ligninabbauprodukte/Phenolderivate					
Phenol		105649	16085	4011	-
o-Cresol	23875	41786	6192		-
m-Cresol		31512			-
p-Cresol		56109			-
g-Lactone-Derivat			34140	31914	-
2,4- und 2,5-Dimethylphenol	20302	20293			-
3- und 4-Ethylphenol		10447			-
Ligninabbauprodukte/Catecholderivate					
Catechol, 1,2-Benzenediol		38501	25446		-
4-Methylcatechol		19435			-
Summe der Peakflächen	974552	3940560	1591692	778318	630011

Tabelle 81: Übersicht über die identifizierten Einzelverbindungen in den Extraktfraktionen (Teil 2)

Elutionsmittel	Hexan	1-Chlorbutan	Dichlormethan	Ethylacetat	Methanol
Komponente im Extrakt	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche	Peak-fläche
Ligninabbauprodukte/Guajacolderivate					
Guajacol	90726	29377	6115	-	-
4-Methylguajacol	58624	12842	7679	-	-
4-Ethylguajacol	17851	-	-	-	-
4-Vinylguajacol	37164	46500	-	-	-
Eugenol	21482	5145	-	-	-
Isoeugenol (cis)	16536	-	-	-	-
Isoeugenol (trans)	58683	15857	-	-	-
Vanillin	4524	33260	10930	36487	-
Homovanillin	-	14156	8165	-	-
Acetoguajakone	-	23618	5862	-	-
Guajacylaceton	-	15887	-	-	-
Coniferylaldehyd	-	19217	6012	-	-
Ligninabbauprodukte/Syringolderivate					
Syringol	38221	218327	31867	-	-
4-Methylsyringol	33282	124696	12547	-	-
4-Ethylsyringol	15234	26091	-	-	-
4-Vinylsyringol	22491	83857	10739	-	-
4-Allyl- und 4-Propylsyringol	31862	39545	4900	-	-
4-Propenylsyringol (cis)	16226	28809	2543	-	-
4-Propenylsyringol (trans)	37607	114428	12309	-	-
Syringaldehyd	-	60951	24142	-	-
Homosyringaldehyd	-	17173	13851	-	-
Acetosyringon	-	34039	14319	-	-
Syringylaceton	-	23882	9700	-	-
Propiosyringon	-	10947	2591	-	-
Isomer von Sinapylalkohol	-	14979	8324	-	-
Sinapaldehyd	-	29361	18977	-	-
Summe der Peakflächen	974552	3940560	1591692	778318	630011

Die Isolierung von Lävoglukosan durch Extraktionsverfahren bzw. Chromatographie ist in der Literatur umfassend beschrieben, hierauf wird im anschließenden Kapitel der vorliegenden Arbeit näher eingegangen werden. Umfassende Versuche zur Überkritischen-Kohlendioxid-Extraktion werden derzeit am Institut für Holzchemie und chemischer Technologie des Holzes der BFH durchgeführt. Chromatogramme der einzelnen Eluate finden sich im Anhang der vorliegenden Arbeit.

15.5 Schlussfolgerungen zur Festphasen-Extraktion (SPE) von Pyrolyse-Öl

Aufgrund der oben getroffenen Aussagen lässt sich schlussfolgern:

- Die SP-Extraktion von Pyrolyse-Öl führt nicht zu dem gewünschtem Erfolg der definierten Auftrennung von Pyrolyse-Öl in chemische Gruppen oder Einzelkomponenten.
- Ein extraktive Auftrennung von Pyrolyse-Öl in Cellulose- und Ligninabbauprodukte ist möglich.
- Lävoglukosan ließ sich im Extrakt der polaren Elutionsmittel anreichern und ist eine Komponente mit kommerziell hohem Wert.
- Aufgrund der Ergebnisse der Extraktion bezüglich der An- oder Abreicherung von Komponenten im Pyrolyse-Öl erscheint eine Extraktion in größerem Maßstab als sinnvoll. Die Extraktion müsste jedoch auf die gewünschte Komponente hin optimiert werden.

16 Katalytische Pyrolyse zur Gewinnung von Lävoglukosan

16.1 Einleitung zur katalytischen Pyrolyse

In den Pyrolyse-Ölen finden sich Substanzen wie Essigsäure, Guajakolderivate, Vanillin, Syringolderivate, Lävoglukosan, Harzsäuren und Steroide. Von besonderem Interesse sind jedoch die Naturstoffe Allysyringol und Lävoglukosan, diese lassen sich gewinnbringend auf dem Weltmarkt verkaufen. Die Isolierung von Lävoglukosan, dem Hauptprodukt des thermischen Celluloseabbaus unter pyrolytischen Bedingungen ist daher nicht nur von wissenschaftlichem Interesse. Lävoglukosan bzw. das entsprechende Keton Lävoglukosenon findet in organischen Synthesen sowie in Synthesen pharmazeutischer Produkte vielfältige Anwendungen.

Die Produktpaletten, die von Unternehmen weltweit angeboten werden, vermitteln einen Überblick über die Anwendung von Lävoglukosan in der Synthese. [205] [206]

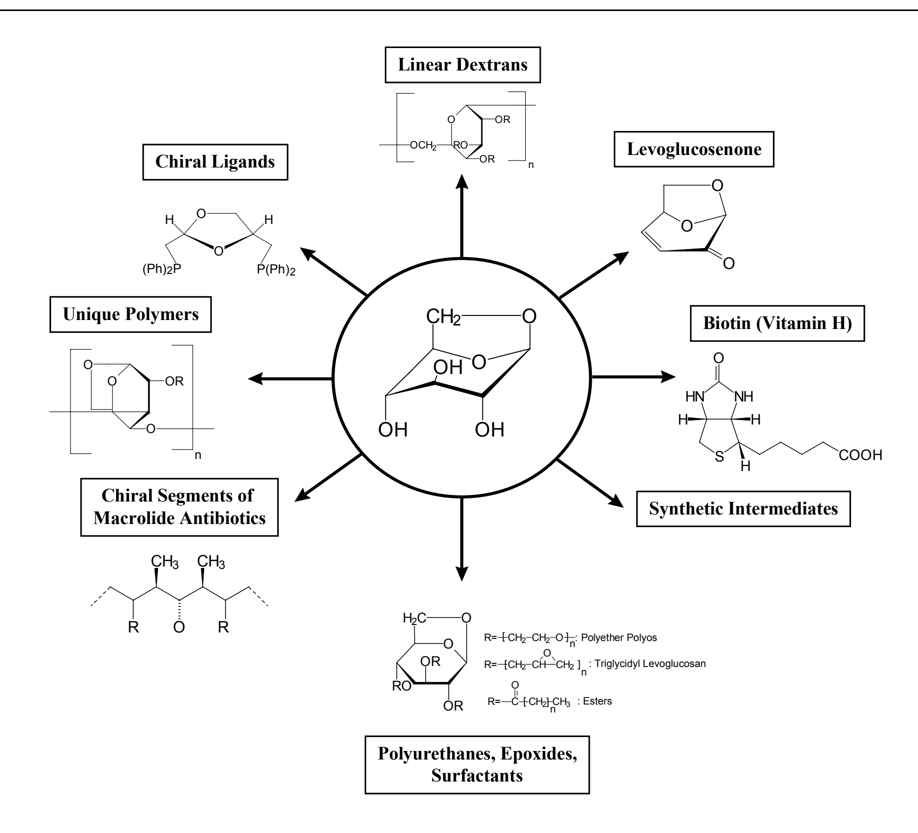


Abbildung 49: Produktpalette der *Resource Transformations International Ltd*. (RTI), Kanada

Abbildung 50: Produktpalette der Janssen Chemica, Belgien

Der kommerzielle Wert von Lävoglukosan wird mit > $25/g angegeben und rechtfertigt daher die relativ aufwendige Isolierung aus Pyrolyse-Öl oder sogar die direkte chemische Synthese. [207] Die Chemie und die Anwendungen von Lävoglukosan und Lävoglukosenon sind

umfassend in der Monographie von WITCZAK beschrieben und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden. [208] DOBELE et al. konnten durch die Pyrolyse von verschiedener vorbehandelter Cellulose (mit H_3PO_4) in Summe bis zu 85.4m% Lävoglukosan und Lävoglukosenon (bez. auf trockenes Eintragsgut) erhalten. [209] [210]

Ein großtechnisches Verfahren zur Herstellung von 1,6-β-D-Anhydroglucopyranose (Lävoglukosan) in hoher Reinheit (99,0%) beschreibt die *Südzucker AG*. Durch Pyrolyse von Stärke oder stärkehaltigem Material und einer chromatographischen Aufarbeitung des Destillates über Ionentauscher kann Lävoglukosan mit hoher Ausbeute (75%) im Tonnen-Maßstab gewonnen werden. [211]

In den bisher in der vorliegenden Arbeit dokumentierten Versuchen konnten jeweils nur sehr geringe Ausbeuten an Lävoglukosan im Pyrolyse-Öl erhalten werden. Der Referenzversuch mit dem Eintragsgut Buchenholz zeigt eine Ausbeute von 3,25m% Lävoglukosan am organischen Anteil des Pyrolyse-Öls.

Die Arbeiten von DOBELE et al. und die der *Südzucker AG* zeigen zwar gute Resultate in Bezug auf die Ausbeute an Lävoglukosan, jedoch verwenden beide relativ teure Eintragsgüter, nämlich reine Cellulose und Stärke. Die verwendeten Pyrolyse-Verfahren sind jedoch nicht optimal hinsichtlich der erzielten Pyrolyse-Ölausbeuten und einer großtechnischen Realisierung der Technologie.

WULZINGER fand einen anderen Ansatz zur Erhöhung des Lävoglukosananteils in Pyrolyse-Öl aus Biomasse. Er verwendete vergleichsweise billiges Buchenholz als Eintragsmaterial für die Pyrolyse und als Wirbelmaterial ein Mineral: Blähschiefer. Diese Art der Wirbelschichtpyrolyse wird als katalytische Pyrolyse bezeichnet. Anders als DOBELE et al. versuchte WULZINGER nicht durch Vorbehandlung des Eintragsgutes, sondern durch das Wirbelmaterial direkt katalytisch in die Reaktionsprozesse im Wirbelschichtreaktor einzugreifen. Die Ausbeute an Lävoglukosan ließ sich durch die Verwendung von Blähschiefer als Wirbelmaterial im Vergleich mit Quarzsand als Wirbelmaterial um den Faktor 3,7 steigern. [212] [213]

Die von WULZINGER erhaltenen Ergebnisse ließen jedoch noch einige Fragen, die für eine Anwendung in größerem Maßstab von entscheidender Bedeutung sind, offen. Die von ihm

dokumentierten Versuche wurden an einer relativ kleinen Laborwirbelschichtanlage mit einem Durchsatz von 200 g/h gewonnen und sind demnach nicht ohne Weiteres auf eine größere Anlage übertragbar. Eine Aktivität seines Katalysators wurde während der Versuche nicht bestimmt, dies ist für die Standzeit des Katalysators und damit für die Wirtschaftlichkeit einer Pyrolyseanlage jedoch von entscheidender Bedeutung.

Um die eben aufgeworfenen Fragen beantworten zu können, wurde ein Versuch (TP53) zur Pyrolyse von unbehandeltem und trockenem Buchenholz and der LWS-Holz mit einem deutlich größeren Durchsatz als an WULZINGERS Laboranlage durchgeführt. Zusätzlich sollte die Standzeit des Katalysators im Versuchverlauf bestimmt werden. Hierzu wurden in Zeitabständen von ca. 30 min. Pyrolyse-Ölproben aus der Anlage entnommen und chromatographisch auf Lävoglukosan hin untersucht.

16.2 Ergebnisse und Diskussion der katalytischen Pyrolyse

Als Wirbelmaterial wurde Blähschiefer der Marke *ulopor* des Herstellers: *Vereinigte Thüringische Schiefergruben GmbH & Co. KG (VTS)* aus Unterloquits verwendet. Die Abbildung 51 zeigt einen Schnitt durch ein Blähschieferkorn, die Spezifikationen des Wirbelmaterials sind in Tabelle 82 aufgelistet. Über die tatsächlichen Ursachen der von WULZINGER festgestellten katalytischen Aktivität lässt sich nur spekulieren. Eine Ursache könnte jedoch in der porösen Struktur des Materials liegen. In der Abbildung 51 sind deutlich die Poren und Kanäle des Materials zu erkennen. Blähton wird aus kleinen Kugeln aus typischem Schiefer hergestellt, denen Sägespäne oder -mehl beigemengt werden. Beim Brennen in einem Trommelofen vergasen bei ca. 1200-400°C die Holzpartikel und hinterlassen dabei feine Poren.

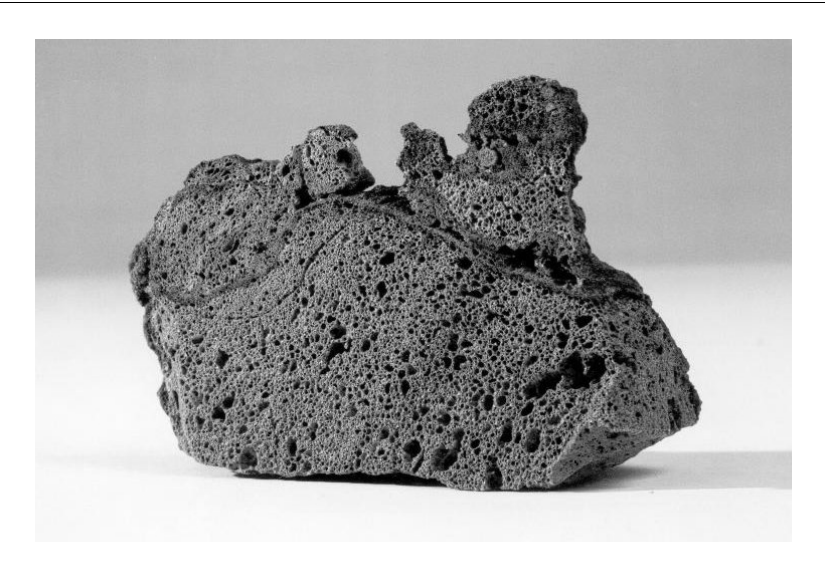


Abbildung 51: Schnitt durch ein ulopor-Blähschiefer-Korn

Es kann angenommen werden, dass Blähschiefer eine ähnliche Struktur-Wirkungsbeziehung aufweist wie z.B. die bekannten Katalysatoren auf Zeolithbasis. Zeolithkatalysatoren zeigten in Untersuchungen von WULZINGER jedoch keinen Effekt auf die Lävoglukosanausbeute.

Tabelle 82: Spezifikation von ulopor-Blähschiefer

Korngröße	[mm]	0,5-1,0
Sulfatgehalt als SO_3	[m%]	0,08
Schüttdichte	[kg/dm³]	0,74
Kornrohdichte	[g/cm³]	1,50
Zusammensetzung		
SiO_2	[m%]	58-64
Al_2O_3	[m%]	17-23
Fe_2O_3	[m%]	6-8
K_2O	[m%]	2-4
MgO	[m%]	1-2
Schwermetallgehalte		
Arsen	[mg/kg]	3
Blei	[mg/kg]	< 10
Cadnium	[mg/kg]	< 0,2
Chrom	[mg/kg]	< 10
Kupfer	[mg/kg]	15
Nickel	[mg/kg]	19
Quecksilber	[mg/kg]	< 0,2
Thallium	[mg/kg]	< 0,5
Zink	[mg/kg]	13

Die Versuchsparameter des Versuches TP53 sind in Tabelle 83 dargestellt. Die Massenbilanz des Versuches TP53 ist in Tabelle 84 aufgelistet und graphisch in Abbildung 52 dargestellt. Das bei der katalytischen Pyrolyse von Buchenholz entstehende Gas hat die in Tabelle 85 dargestellte Zusammensetzung und kann als niederkaloriges Brenngas thermisch verwertet werden. Eine detaillierte Analyse des Produktöls soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Von besonderem Interesse ist der Versuch TP53 in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Lävoglukosanentstehung. Blähschiefer wurde von WULZINGER als Katalysator für die Lävoglukosanherstellung angesehen, folglich kann die Produktion von Lävoglukosan zeitlich aufgelöst als Marker für „Aktivität“ des Katalysators Blähschiefer betrachtet werden. Zu beachten ist hierbei jedoch, das der thermische Abbau von Biomasse im Reaktor und die Detektion der Aktivität des Katalysators (in Form der Lävoglukosanentstehung) zeitlich verzögert ist. Diese Verzögerung ist begründet durch die Verweildauer der Pyrolyseprodukte im Reaktor selbst und der Zeit, die für das Durchströmen der Rohrleitungen und die anschließende Kondensation im Strahlwäscher benötigt wird. Berechnen lässt sich der Zeitbedarf hierfür nur schwer, da die Verweilzeit der Pyrolyseprodukte im Wäscher nicht direkt bestimmbar ist. Die Reaktorverweilzeit betrug 2,68 s. Die Verweilzeit im Zyklon- und Rohrleitungssystem beträgt maximal 0,5-1 s bei einer angenommenen mittleren Gasgeschwindigkeit von 10 m/s. Die Verweilzeit der kondensierten Produkte im Wäscher beträgt höchstens 30 s. Insgesamt ist also mit einer zeitlichen Verzögerung der Aktivitätsbestimmung von 0,5-1 min. zu rechnen, da jedoch die Zeitabstände der Beprobung auf etwa 30 min. festgelegt wurde, liegt der zeitliche Fehler in der Bestimmung der Aktivität bei etwa 3% und ist daher vernachlässigbar. Die Abbildung 53 zeigt den zeitlichen Verlauf der Lävoglukosanproduktion als Marker der Aktivität des Katalysators.

Tabelle 83: Versuchsparameter von TP53 (Buchenholz/Blähschiefer)

Versuchsbezeichnung	[-]	TP53
Reaktor-Temperatur	[°C]	469
Reaktor-Temperatur	[K]	742
Eintragsgut	[-]	Buchenholz
Wirbelgut	[-]	Blähschiefer
Korngröße Wirbelgut	[mm]	0,5-1,0
Dichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	1400
Volumen der Wirbelschicht	[m³]	0,0054
Schüttdichte des Wirbelgutes	[kg/m³]	570
Reaktorvolumen	[m³]	0,014
freies Reaktorvolumen	[m³]	0,0086
Versuchsdauer	[min]	210
Durchsatz	[g/h]	1930
Wirbelgasstrom (kalt)	[m³/h]	4,66
Wirbelgasstrom (heiß)	[m³/h]	11,52
Verweilzeit im Reaktor	[s]	2,68
Einwaagen		
Eintragsgut	[g]	6756
Eintragsgut atro	[g]	6707
org. Eintrag	[g]	6619
org. Eintrag	[m%]	98,69
Wirbelgut	[g]	3100
Summe Einwaagen	[g]	9856

Tabelle 84: Massenbilanz von TP53 (katalytische Pyrolyse von Buchenholz, atro)

Auswaagen Flüssigkeiten		
Pyrolyse-Öl	[g]	4066,21
Pyrolyse-Öl atro	[g]	4016,98
Wasser im Öl	[g]	1288,95
Wassergehalt Öl	[m%]	38,78
Reaktionswasser	[m%]	37,44
Glührückstand Öl	[m%]	0,10
Organischer Anteil am Öl	[g]	2490,29
Organischer Anteil am Öl	[m%]	61,24
Auswaagen Feststoffe		
Reaktorrückstand	[g]	2207,50
Überlauftonne	[g]	1446,20
Zyklon 1 Rückstand	[g]	163,30
Zyklon 2 Rückstand	[g]	18,60
Rest aus Reinigung	[g]	0,00
Summe Feststoffe ohne Sand	[g]	735,60
Auswaage Gas*	[g]	1954
Mittlere Gasdichte	[kg/m³]	2,97
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[m³]	16,31
Pyrolyse-Gas (Überschuss)	[l]	16307

* Differenz zu 100% Bilanzschluss

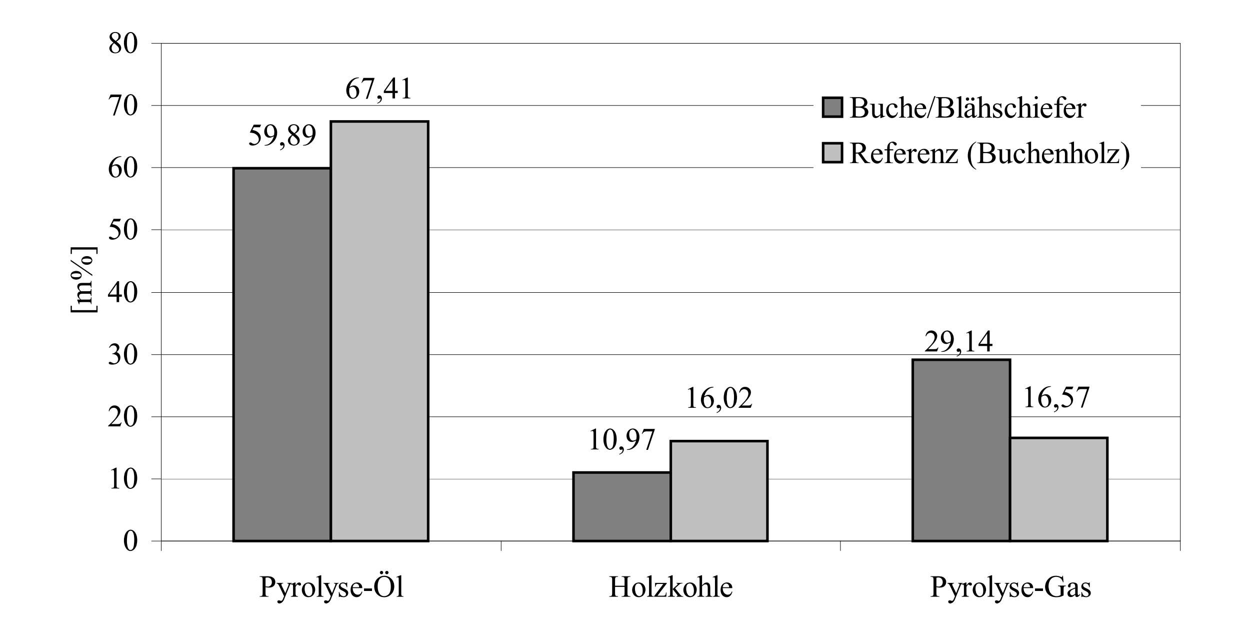


Abbildung 52: Massenbilanz von TP53 (katalytische Pyrolyse von Buchenholz, atro) und TP44

Im Vergleich mit dem Referenzversuch TP44 mit dem Wirbelmaterial Quarzsand zeigt der Versuch TP53 mit Blähschiefer als Wirbelmaterial eine um den Faktor 0,9 verringerte

Ausbeute an Pyrolyse-Öl. Ein Grund könnte darin liegen, dass die Reaktionstemperatur von 469°C in Versuch TP53 etwas niedriger lag als in Versuch TP44 mit 476°C. Der Wert 476°C liegt deutlich dichter an der optimalen Temperatur von 475°C für eine maximale Ölausbeute. Der unterschied zu 469°C ist jedoch relativ gering, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Qualität der Produkte aus TP44 und TP53 in Bezug auf die Pyrolyse-Öl Zusammensetzung vergleichbar ist.

Tabelle 85: Zusammensetzung der Gasfraktion der Buchenholzpyrolyse TP53

Kategorie	Komponente	Formel	[m%]
C1-Gase	Kohlenmonoxid	CO	53,11
	Kohlendioxid	CO_2	28,72
	Methan	CH_4	10,30
C2-Gase	Ethan	C_2H_6	1,93
	Ethen	C_2H_4	1,10
	Ethin	C_2H_2	2,12
C3-Gase	Propan	C_3H_8	0,47
	Propen	C_3H_6	0,05
C4-Gase	n-Butan	C_4H_{10}	0,04
	iso-Butan	C_4H_{10}	0,02
	cis-Buten	C_4H_8	0,12
	trans-Buten	C_4H_8	0,09
	iso-Buten	C_4H_8	0,07
Andere	Wasserstoff	H_2	0,56
	Sauerstoff*	O_2	0,27
	Stickstoff*	N_2	1,02
Summe		[%]	100

*Rest aus Inertisierung

Im Pyrolyse-Öl des Versuches TP44 wurden 3,25m% Lävoglukosan im organischen Anteil des Pyrolyse-Öls gefunden. Der maximale Lävoglukosanwert in TP53 entspricht einem Anteil von 4,88m% des organischen Anteils im Pyrolyse-Öl. Der Katalysator Blähschiefer konnte also den Anteil an Lävoglukosan im Pyrolyse-Öl um den Faktor 1,5 erhöhen. Der von WULZINGER gefundene Faktor von 3,7 konnte an der LWS-Holz nicht bestätigt werden. Eine Verbesserung des Faktors durch optimale Auslegung des Reaktors auf das Wirbelmaterial Blähschiefer ist sicherlich möglich und auch notwendig. Blähschiefer unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften wie Schüttdichte usw. und seiner äußeren Form, starke Abweichung von der idealen Kugelform (dadurch verharken der

Partikel möglich) stark von dem üblicherweise verwendeten Quarzsand. In Anbetracht des hohen kommerziellen Wertes von Lävoglukosan kann eine Verbesserung der Ausbeute um den Faktor 1,5 jedoch durchaus als Erfolg gewertet werden.

Grundsätzlich ist aber festzustellen, dass die an kleiner dimensionierten Pyrolyseanlagen gefundene Verhältnisse in Bezug auf optimale Temperaturen, Ausbeuten und auch Faktoren aus Vergleichsversuchen sich extremer ausprägen als an Anlagen größerer Bauart. Die an kleinen Anlagen gefundenen Auswirkungen zeigen sich an größeren Anlagen abgeschwächt. Diese Aussage entspricht dem allgemeinen Wissensstand zu den Schwierigkeiten des Upscaling von Wirbelschichtreaktoren.

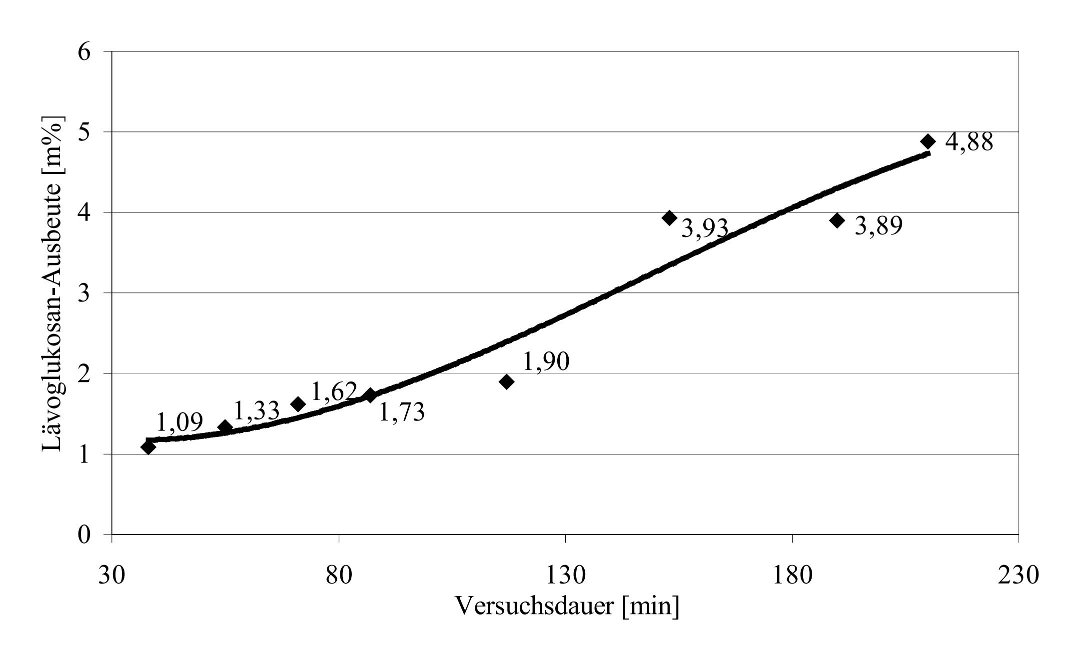


Abbildung 53: Lävoglukosanausbeute, zeitlich aufgelöst

Für die Ermittlung der Standzeit des Katalysators soll die zeitliche Auflösung der Lävoglukosanbildung, die in Abbildung 53 dargestellt ist, herangezogen werden. Aus Platzgründen wird hier jedoch auf eine detaillierte Darstellung der Möglichkeiten der Vergiftung von Katalysatoren verzichtet. Hier sei auf die einschlägig bekannte Literatur zu Katalysatoren verwiesen.

Erfahrungen mit Quarzsand als Wirbelmaterial zeigen, dass dieser nach einem Versuch stark graphitiert und berußt ist. Der von WULZINGER eingesetzte Blähschiefer zeigt ebenfalls eine deutliche Berußung. Sollte die katalytische Wirkung des Blähschiefers auf Oberflächeneffekte und Porenstruktur zurückzuführen sein, so besteht die Möglichkeit, dass

sich die Oberfläche und die Poren der Partikel im Laufe eines Pyrolyseversuches zusetzen und Blähschiefer damit seine katalytische Aktivität verliert. Zwar ist das Zeitfenster für die Aktivitätsbetrachtung von Blähschiefer durch die relativ kurze Versuchsdauer von 210 min. (TP53) beschränkt, dennoch ist nach dem Versuch deutliche Berußung festzustellen. Ein Zusetzen der Oberfläche und der Poren wäre innerhalb der betrachteten Versuchszeit längst erfolgt und somit kann die Dauer und damit die Standzeit des Katalysators auf deutlich längere Verwendungszeiten extrapoliert werden. Ein Versuchszeitraum von 3,5 h kann daher für die Diskussion der oben genannten Problemstellung als völlig ausreichend betrachtet werden. Blähschiefer zeigt im betrachteten Versuchszeitraum einen Anstieg seiner Aktivität bis auf ein Maximum von 4,88m% bei 210 min Versuchsdauer. Die Versuchsdaten lassen keine Rückschlüsse auf die Frage zu, warum der Katalysator erst nach 130 min. Versuchsdauer seine volle Aktivität erreicht hat und die Ausbeute an Lävoglukosan erst dann den Wert des Referenzversuches TP44 (3,25m% Lävoglukosan im org. Anteil des Öls) übersteigt. An dieser Stelle lässt sich darüber spekulieren, ob nicht sogar eine berußte Oberfläche und berußte Poren für eine erhöhte Lävoglukosanausbeute nötig ist. Diese entsteht erst nach einer gewissen Versuchsdauer, da für den Versuch TP53 neuer, unberußter Blähschiefer eingesetzt wurde. Künftige Untersuchungen von Pyrolysen mit Blähschiefer unterschiedlichen Berußungsgrades könnten dies zeigen.

16.3 Schlussfolgerungen zur katalytischen Pyrolyse

Aufgrund der weiter oben geführten Diskussion der Ergebnisse der katalytischen Pyrolyse von Buchenholz mit Blähschiefer als Wirbelmaterial lassen sich schlussfolgernd folgende Aussagen treffen:

- Mit Blähschiefer als Wirbelmaterial lässt sich trotz der stark unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften mit der LWS-Holz eine gut fluidisierte Wirbelschicht mit homogener Temperaturverteilung erzeugen.
- Die Ausbeute an Lävoglukosan ließ sich durch die Verwendung von Blähschiefer statt Quarzsand als Wirbelmaterial um den Faktor 1,5 (bzw. um 50%) steigern.
- Der Katalysator Blähschiefer zeigt im Versuchsverlauf eine steigende Aktivität bis zu einem maximalen Lävoglukosananteil am organischen Anteil des Pyrolyse-Öls von 4,88m%.

- Für eine kommerzielle Nutzung der katalytischen Pyrolyse zur Lävoglukosangewinnung aus Holz ist eine optimale Auslegung des Reaktors auf das Wirbelmaterial Blähschiefer notwendig.
- Die Flash-Pyrolyse mit Blähschiefer als Wirbelmaterial ist ein geeignetes Verfahren um relativ hohe Ausbeuten an Lävoglukosan zu erhalten. Die Wahl eines Biomasse-Abfallstoffes mit einem höheren Anteil an Cellulose als Buchenholz und eine Vorbehandlung des Eintragsgutes mit Phosphorsäure nach DOBELE könnte die absolute Ausbeute an Lävoglukosan weiter steigern (> 5m% des organischen Anteils am Pyrolyse-Öl).

17 Methoden

17.1 Versuchsdurchführung mit der LWS-Holz

Die für die Durchführung von Pyrolysen nötigen technischen Detailkenntnisse und Arbeitsschritte sind sehr komplex. Daher wurde für die LWS-Holz eine eigene Betriebsanleitung erstellt. Sie befindet sich im Anhang der vorliegenden Arbeit.

17.2 Versuchsdurchführung mit der LWS-LP

Im folgenden Abschnitt sind die wesentlichen zur Versuchsdurchführung notwendigen Schritte beschrieben. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 54 dargestellt. Im Grundzustand sind alle Anlagenteile insbesondere die Produktauffanggefäße montiert, sowie der Reaktorkopf mit Glaswolle isoliert. Zunächst wird die Anlage auf Dichtigkeit untersucht. Ist die Anlage dicht, so wird die gesamte Anlage kurz (2 Min.) mit technischem Stickstoff gespült. Bereits während der Inertisierung der Anlage kann mit dem Aufheizen des Reaktors begonnen werden.

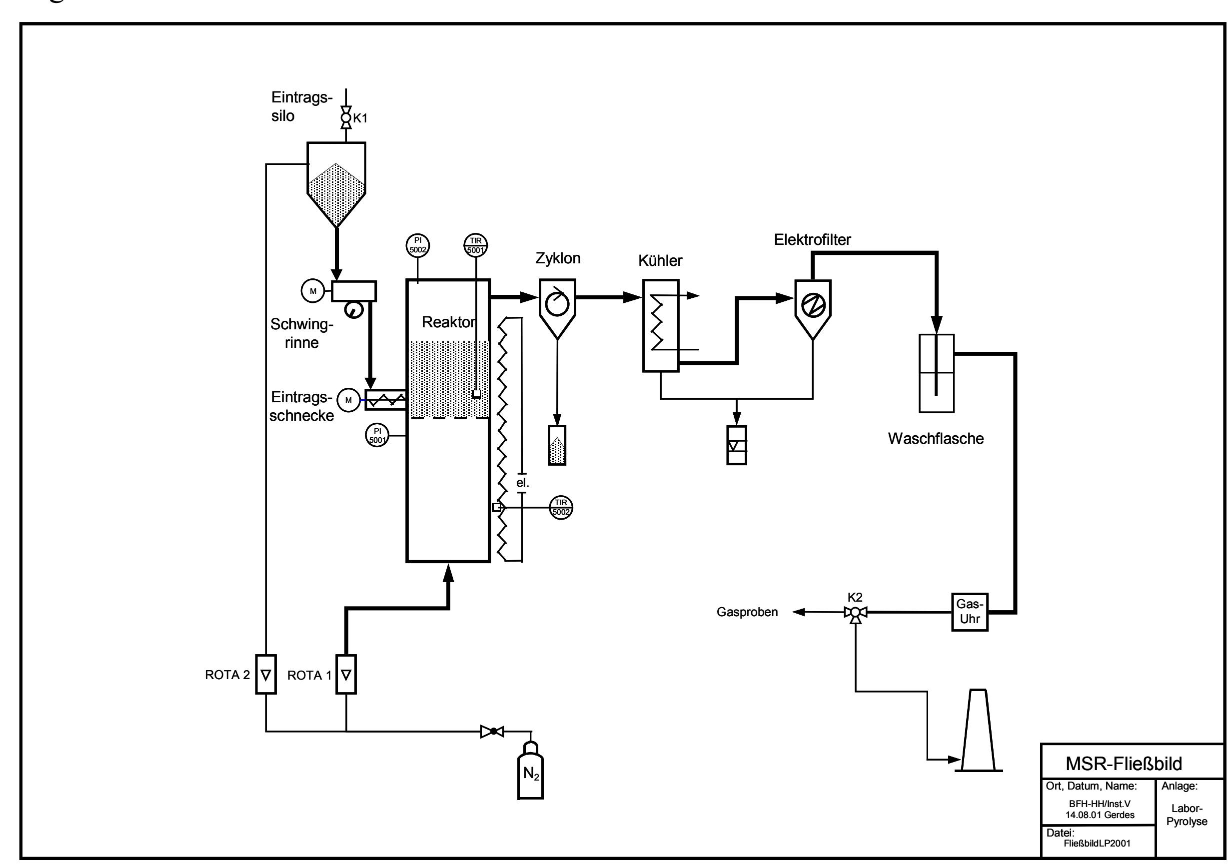


Abbildung 54 Fließschema der LWS-LP

Bedingt durch den Spülgasstrom durch das Silo kann unbeabsichtigt Pyrolysegut eingetragen werden. Geschieht dies in der Aufheizphase des Reaktors, so kondensiert bei kaltem Reaktorkopf Pyrolysegas an Engstellen, was während der Pyrolyse zu Verklebungen führen kann. Die Anlage ist, abhängig von der vorgesehenen Pyrolysetemperatur, innerhalb von einer Stunde nach Beginn des Spülvorganges betriebsbereit. Parallel zur Spül- und Aufheizphase wird der Intensiv-Kühler (durch Einschalten des Kryostaten) sowie der Elektrofilter in Betrieb genommen. Die Eintragsdauer bewegte sich meist im Bereich von 30 bis 60 Minuten. Dem Pyrolysegasstrom werden mit Hilfe von Gassäcken alle 15 Minuten Proben entnommen, die mit Gaschromatographen nach Versuchsende auf niedere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, C1-C4, und andere Permanentgase untersucht werden. Die Daten dieser Offline-Analysen werden untereinander abgeglichen. Die Temperaturdaten der Versuche werden alle 5 Minuten protokolliert.

Das Wirbelgas wird elektrisch durch die geregelte Reaktorheizung auf die erforderliche Temperatur von 475°C erwärmt, bevor sie über den Wirbelboden in den Reaktor eintritt. Das Pyrolysegut wird aus einem Vorratssilo mit Hilfe einer Vibrationsrinne und einer Förderschnecke in den Reaktor eingetragen. Es sollten mehrere Förderversuche unternommen werden, da die geförderte Menge stark von der Partikelgröße und der Art des geförderten Mediums abhängt.

Mit der Eintragsschnecke werden die Holzpartikel direkt in den unteren Bereich der Wirbelschicht gefördert und dort pyrolysiert. Die gasförmigen Produkte verlassen den Reaktor zusammen mit dem Wirbelgas sowie den mitgerissenen Partikeln (Kohle und Sand) über den Kopf des Reaktors. Mit einem Zyklon werden anschließend Partikel wie Sandstaub, Ruß und Kohlepartikel abgeschieden. Um die Pyrolyse-Gase auch nach dem Verlassen des Reaktors auf einem Temperaturniveau von ca. 475°C zu halten, wurden die Rohrverbindungen einschließlich des Kühlereingangs mit Mineralwolle isoliert. Danach werden die Pyrolysegase durch einen Intensivkühler (gläserner Schlangenkühler) auf ca. 25°C abgekühlt. Das Pyrolyse-Öl kondensiert hier aus. Eine Foto der Kondensationseinheit ist in Abbildung 55 zu sehen.

Die weitere Gasreinigung erfolgte durch einen Elektroabscheider (Elektrofilter), mit dessen Hilfe Aerosole, die nicht im Kühler abgeschieden werden können, aus dem Gasstrom entfernt werden. Die so gereinigten Pyrolysegase durchfließen noch eine Waschflasche, die mit circa

250 ml Ethanol gefüllt ist, um letzte Rückstände zu binden. Die nichtkondensierbaren Gase verlassen die Apparatur über eine Gasuhr durch einen Drei-Wege-Hahn, an dem Gasproben entnommen werden können.

Abbildung 55 Foto der Kondensationseinheit der LWS-LP bei Betrieb

Nachdem das gesamte vorgelegte Pyrolysegut pyrolysiert ist, wird die Heizung abgestellt. Alle Aggregate sind in wenigen Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass die Produkte der Pyrolyse geborgen werden können. Die Produkte werden gewogen und weiteren Analysen zugeführt. Nach der Gewinnung der Produkte wird mit der Reinigung der Anlage begonnen durch Spülen des Kühlers und des E-Filter mit Ethanol und, soweit nötig, durch mechanische Reinigung mit entsprechenden Bürsten.

17.3 Aufarbeitung der Pyrolyse-Produkte

Eine chemische Aufarbeitung der Pyrolyseprodukte erfolgte nicht. Pyrolyse-Öl ist nur bedingt destillierbar und zeigt beginnende thermische Zersetzung bereits ab ca. 80°C. Die Pyrolyseöle aus der LWS-Holz sind teilweise mit der im Technischen Teil beschriebenen Filtrationsanlage von Partikelgrößen bis zu 2 µm durch kalte Filtration gereinigt worden. Eine Aufarbeitung der festen und der gasförmigen Pyrolyseprodukte erfolgt nicht.

17.4 Analytik der Produktfraktionen aus den Pyrolyse-Experimenten

Zur Analyse der Produktfraktionen der Pyrolyse wurden verschiedene Analyseverfahren und -techniken angewendet, die teilweise auch bei den Experimenten im Labormaßstab eingesetzt wurden. Im Folgenden werden daher nur die spezifischen Techniken für die Versuche im Pilotmaßstab beschrieben. Alle Kalibrierungen wurden in Anlehnung an die DIN 38402 (Teil1) durchgeführt. Tabelle 86 zeigt eine Übersicht über die angewendeten Analysemethoden.

Tabelle 86 Übersicht über die Analyse-Methoden

Analyt	Methode
Eintragsgut	Glührückstandsbestimmung
	Elementaranalyse
	Feuchtegehaltbestimmung
	Inductive-Coupled-Plasma (ICP-Spektralanalyse)
Pyrolyse-Öl	GC/MS
	GC/FID
	Wassergehalt nach Karl Fischer (Titration)
	Viskosität
	pH-Wert (Ein-Stab-Messkette)
	Carbonylgruppenbestimmung
	Dichtebestimmung
	Neutralisationszahl (Titration)
	Kapillardestillaton
	SPE-Festphasenextraktion
	Inductive-Coupled-Plasma (ICP-Spektralanalyse)
Pyrolyse-Koks/Kohle	Glührückstandsbestimmung
	Elementaranalyse
	Inductive-Coupled-Plasma (ICP-Spektralanalyse)
Pyrolyse-Gas	GC/FID
	GC/WLD

17.4.1 Charakterisierung der Pyrolyse-Öl Fraktion

Die Ölanalytik umfasst neben den in Tabelle 86 aufgelisteten Analysen vor allem gaschromatographische Untersuchungen des Öls zur Bestimmung der Ölbestandteile. Die gaschromatographischen Analysen sind nicht trivial und sollen daher im Folgenden etwas näher erläutert werden.

17.4.2 Quantitative und qualitative Ölanalytik mit GC

Die quantitative Ölanalytik wurde mit einem GC/FID (Chrompack 9000), die qualitative Analytik mit einem GC/MS System (HP-MSD 6890) durchgeführt. Zur Kalibrierung des Chrompack GC-CP 9000 (FID) wurden Standards unterschiedlicher Konzentration in Aceton mit Fluoranthen (200 µg/ml) als internen Standard angesetzt.

Zur Quantifizierung der Analyten wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung in Anlehnung an die DIN 38402 durchgeführt. Dazu wurden Kalibrierstandards unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die Standards wurden mit Hilfe von Rein- bzw. technischen Substanzen als Lösungen in Aceton hergestellt.

Als Probenvorbereitung wurde pro 60 mg Pyrolyseöl 1 ml Aceton als Lösungsmittel zugegeben. Als interner Standard diente Fluoranthen, von dem jeweils ungefähr 18 mg in 100 ml Aceton gelöst wurden. Die Lösung wurde anschließend unter den in Tabelle 87 aufgeführten Bedingungen mit Hilfe eines automatischen Probengebers (HP-6890-Series-Injector) in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Auswertung erfolgte mit der Auswertesoftware HP-MSD-ChemStation unter Zuhilfenahme einer im Institut erstellten Datenbank für Holzpyrolyseprodukte und der NBS-Datenbank (National Bureau of Standard) der Firma *Hewlett Packard*.

Tabelle 87: Gerät und Einstellungen für die Charakterisierung der Pyrolyseöle

Gaschromatograph	Hewlett Packard MSD 6890
Detektor	MSD
Trägergas	He, konst. Fluß von 1 ml/min
Säule	CP Sil 19 CB (Chrompack) 60 m x 0.25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Einspritzmenge	Split: 1:30
Bedingungen	Ofen: 45°C 4 min. isotherm, mit 3 °C/min. bis 260°C, 15 min. isotherm bei 260°C

17.4.3 Quantifizierung des Pyrolyseöls

Die Probenaufgabe erfolgte mit einem automatischen Probengeber der Firma *Chrompack* (Automatic-Liquid-Sampler-Model 910).

Tabelle 88: Gerät und Einstellungen für die Quantifizierung der Pyrolyseöle

Gaschromatograph	Chrompack (NL) CP 9000
Detektor	FID
Trägergas	He, 2 bar
Säule	DB 1701 (J&W), 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0.25 µm
Einspritzmenge	Split: 1:35
Bedingungen	Detektor: 280°C, Injektor: 250°C, Ofen: 45°C 4 min isotherm, mit 3°C/min bis 280°C, 15 min isotherm bei 280°C

17.4.3.1 Kalibriermischungen

Für die Quantifizierung des Pyrolyse-Öls wurden verschiedene Kalibriermischungen mit den wichtigsten Bestandteilen der Pyrolyse-Öle angefertigt. Dafür wurden standardmäßig 60 Substanzen in Methanol eingewogen und unter den oben genannten Bedingungen in den Gaschromatographen mit FI-Detektor eingespritzt. Die Tabelle 89 gibt Auskunft über die Kalibriersubstanzen..

Tabelle 89: Liste der Kalibriersubstanzen

ID-Nr.	Br.-Nr.	Name
1	7	Hydroxyacetaldehyd
2	9	Crotonaldehyd
3	11	Essigsäure
4	12	Hydroxypropanon, Acetol, Hydroxyaceton
5	17	1,2 Ethandiol
6	17.1	1-Hydroxy-2-butan-1-on
7	18	3-Hydroxypropanal
8	26	2-Furfural
9	27	α-Angelicalacton
10	34	2-Hydroxy-2-Cycolpentene-1-on
11	35	Dihydromethylfuranon
12	36	Isomer von Br.-Nr. 41
13	36.2	3-Methyl-2-Cyclopentene-1-on Öl
14	37	γ-Butyrolactone, Dihydro-2(3H)-furanon
15	38	(5H)-Furan-2-on
16	40.1	3-Methyl-(5H)-Furan-2-on
17	41	4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-Pyran-2-on
18	43.1	2-Hydroxy-1-methyl-1-Cycolpentene-3-on
19	45	Phenol
20	46	Guajacol
21	49.1	o-Cresol
22	50.4	p-Cresol
23	50.5	m-Cresol
24	54	4-Methylguajacol
25	57	2,4- and 2,5-Dimethylphenol
26	57.1	3- and 4-Ethylphenol
27	60	4-Ethylguajacol
28	64	1,4:3,6-Dianhydromannopyranose
29	66	4-Vinylguajacol
30	68	Eugenol
31	68.1	4-Propylguajacol
32	69	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd
33	70	Syringol
34	72	Isoeugenol (cis)
35	75	Isoeugenol (trans)
36	76	4-Methylsyringol
37	77	Vanillin
38	80	Homovanillin
39	81	4-Ethylsyringol
40	83	Acetoguajacon
41	86	4-Vinylsyringol
42	87	Guajacylaceton
43	88	4-Allyl- and 4-Propylsyringol
44	92.1	Isomer von Coniferylalkohol
45	93	4-Propenylsyringol (cis)
46	96	Lävoglukosan
47	97	4-Propenylsyringol (trans)
48	99	Syringaldehyd
49	100	Homosyringaldehyd
50	102	Acetosyringon
51	103	Coniferylalkohol (trans)
52	104	Coniferylaldehyd
53	105	Syringylaceton
54	106	Propiosyringon
55	107.1	Isomer von Sinapylalkohol
56	108	Dihydrosinapylalkohol
57	109	Sinapylalkohol (cis)
58	IS	Fluoranten
59	110.1	Sinapaldehyd

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software *Maestro* der Firma *Chrompack* nach der Internen-Standard-Methode, die aus den Peakflächen die Gehalte der Substanzen ermittelt. Folgende Berechnungen bilden die Basis der Quantifizierung:

$$AMOUNT(X) = \frac{IS\,AMOUNT}{SAMPLE\,AMOUNT} \bullet \frac{AREA(X)}{AREA(IS)} \bullet RRF$$

Gleichung 4: Berechnung des Substanzgehaltes

Die Berechnungen des Response Faktors (RF) und des relativen Response Faktors (RRF) erfolgt durch Gleichung 5 und Gleichung 6.

$$RF(X) = \frac{CALIBRATION\,AMOUNT(X)}{AREA(X)}$$

Gleichung 5: Berechnung des RF-Wertes

$$RRF = \frac{RF(X)}{RF(IS)}$$

Gleichung 6: Berechnung des RRF-Wertes

17.4.4 Analytik der Pyrolyse-Gas-Fraktion

Die niedermolekularen Bestandteile der Pyrolyse-Gase wurde Online gemessen (Micro-GC-Chrompack-CP2002), während zur Bestimmung der höhermolekularen Bestandteile Proben entnommen wurden, die nach der Pyrolyse vermessen wurden (Chrompack GC-438A).

17.4.4.1 On-line Analytik der niedermolekularen Pyrolyse-Gase

Zur On-line Analytik der Gaszusammensetzung wurde ein mobiler Gaschromatograph vom Typ Chrompack 2002 eingesetzt. Bei dem System werden zwei Säulen mit je einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) parallel betrieben. So war während der Pyrolyseversuche die Simultanbestimmung von niedermolekularen gasförmigen Bestandteilen der Pyrolyse-Gase, H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 und C_2H_6 im Drei-Minuten-Takt möglich. Vor der Analyse werden zunächst zwei Probenahmeschleifen mit dem Probengas gespült. Danach wird die in der Probenschleife befindliche Gasmenge injiziert und gaschromatographisch getrennt. Beispielchromatogramme finden sich im Anhang der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 90: Gerät und Einstellungen für die Messung von niederen Kohlenwasserstoffen

Gaschromatograph	Chrompack (NL) Micro-GC CP 2002
Detektor	WLD
Trägergas	He
Fluß	30 [ml/min.]
Säulen	CO : 4 m Molsieb-MSA CO_2: 0,25 m, Plot-Säule-HSA
Spülzeit d. Probenschleife	120 [s]
Einspritzmenge	-
Split	-
Temp.-Programm	CO : Ofen: 50 °C isotherm, Injektionszeit: 250 ms CO_2: Ofen: 70 °C isotherm, Injektionszeit: 250 ms

17.4.4.2 Kalibrierung des Micro-GC-Chrompack-CP2002

Der Micro-GC wurde in der Spül- und Aufheizphase des Reaktors vor jedem Pyrolyseversuch neu kalibriert, da nach dem Abschalten des Gerätes die Response-Faktoren bei der nächsten Inbetriebnahme teilweise deutlich voneinander abwichen. Durch zehnfache Messung der Kalibriergase wurde für jede Komponente ein Mittelwert bestimmt, der dann für die Quantifizierung zugrunde gelegt wurde. Die Standardabweichungen der Messungen lagen in der Regel deutlich unter 5%. Da Methan auf beiden Säulen getrennt und zweifach detektiert wurde, ergaben sich pro Messung zwei Messwerte und für jede Kalibrierung zwei Response-Faktoren für Methan. Während der Untersuchungen erwies sich der Micro-GC als sehr zuverlässig.

Zur Kalibrierung der Gasanalytik wurde eine Einpunkt-Kalibrierung durchgeführt. Dazu stand eine speziell auf die zu erwarteten maximalen Konzentrationen der Einzelkomponenten abgestimmte Gasmischung der Firma *Messer Griesheim* zur Verfügung. Die zur Kalibrierung verwendete Gasmischung ist in Tabelle 91 genauer charakterisiert. Zur Kalibrierung von O_2 und N_2 wurde Umgebungsluft verwendet.

Tabelle 91: Zusammensetzung der Gasmischung zur Kalibrierung

Bestandteile	Wert [Vol.%]	Messunsicherheit [+/- % rel.]
Wasserstoff 3.0	5,1	2
Methan 2.5	10,3	2
Kohlenmonoxid 1.8	30,1	2
Kohlendioxid 4.5	45,2	2
Ethen 3.0	1,94	2
Ethan 2.5	1,98	2
Stickstoff 5.0	Rest	-

17.4.4.3 Off-line Analytik der höhermolekulare Pyrolyse-Gase

Die Identifizierung der höhermolekularen Gaskomponenten war nur anhand der Retentionszeiten des Standards möglich. Deshalb beschränkt sich die quantitative Analytik auf die kalibrierten Gase.

Zur Untersuchung der höhermolekularen Bestandteile des Pyrolysegases wurden während der Pyrolyseversuche Gasproben in speziellen Gassäcken der Firma *Linde* entnommen. Diese wurden anschließend mit dem Gaschromatograph der Firma *Chrompack* Typ 438A vermessen, der mit einer Plot-Säule ausgestattet war. Mit dieser Säule können gasförmige und leichtflüchtige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Zur Probenaufgabe wurde zunächst eine Probenschleife 5 Minuten lang mit dem Probengas gespült. Die Injektion erfolgte dann durch manuelle Bedienung eines Multiventils. Der Micro-GC erwies sich im Verlauf der Untersuchungen als sehr zuverlässig. Beispielchromatogramme finden sich im Anhang dieser Arbeit.

Tabelle 92: Gerät und Einstellungen für die Messung von höheren Kohlenwasserstoffen

Gaschromatograph	Chrompack (NL) Model 438A
Detektor	FID
Trägergas	He
Säule	PLOT (Al_2O_3+ KCl) 50 m x 0,32 mm
Einspritzmenge	Split: 1:40
Bedingungen	Detektor: 280 °C Injektor: 80 °C Ofen: 60 °C 10 min isotherm, 13 °C/min bis 200 °C

17.4.4.4 Kalibrierung des Chrompack-GC-438A

Die Kalibrierung des Verfahrens wurde mit kommerziellen Gasstandards der Firma *Messer Grießheim* vorgenommen. Die Konzentrationen der Komponenten lassen sich den Tabelle 93 und Tabelle 94 entnehmen. Zur Probenaufgabe wurde zunächst eine Probenschleife 5 Minuten lang mit dem Probengas gespült. Die Injektion erfolgte dann durch manuelle Bedienung eines Multiventils.

Tabelle 93: Konzentrationen der gesättigten Kohlenwasserstoff-Gasmischung

Komponenten	Wert [Vol.%]	Messunsicherheit [+/- % rel.]
Methan	0,1	2
Ethan	0,1	2
Propan	0,1	2
n-Butan	0,1	2
iso-Butan	0,1	2
Pentan	0,1	2
Hexan	0,1	2
Helium	Rest	-

Tabelle 94: Konzentrationen der ungesättigten Kohlenwasserstoff-Gasmischung

Komponenten	Wert [Vol.%]	Messunsicherheit [+/- % rel.]
Ethen	0,1	2
Propen	0,1	2
Ethin	0,1	2
trans-Buten	0,1	2
cis-Buten	0,1	2
iso-Buten	0,1	2
Helium	Rest	-

Bei der Kalibrierung des Verfahrens stellte sich heraus, dass die Standardabweichungen zwischen mehreren Wiederholungsmessungen teilweise deutlich über 50% lagen. Deshalb wurden für die nachfolgenden untersuchten Proben grundsätzlich Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden diese Messergebnisse auf die Messungen abgestimmt, die mit dem Micro-GC durchgeführt wurden. Sowohl mit dem Micro-GC als auch mit dem

GC-438A wurden: Methan, Ethen und Ethan bestimmt. Die Korrelation fand anhand dieser doppelt vorhandenen Messdaten statt.

17.5 Analytik der Pyrolyse-Koks bzw. -Kohle Fraktion

Die Kohle- oder Pyrolyse-Koks-Fraktion ist im Rahmen dieser Arbeit nicht so interessant. Auf diese Produktfraktion wurden lediglich die Instrumente der Allgemeinen Analytik und naturgemäß die Instrumente der Feststoffanalytik angewendet.

17.6 Allgemeine Analytik

Mit Allgemeiner Analytik sind Analysemethoden und –techniken gemeint, die auf alle oder mehrere der Pyrolyse-Produkte und/oder Eintragsgüter angewendet werden können. Sie werden im Folgenden näher erläutert.

17.6.1 Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Wassergehalte verschiedener Proben können durch Karl Fischer Titration gemessen werden. Bei dieser Methode besteht die Maßlösung für die Titration aus Jod, Schwefeldioxid und Pyridin und Methanol im Molverhältnis 1:3:10:50. Der Nachweis beruht auf der Oxidation von Schwefeldioxid mit Jod. Während der Reaktion wird Wasser verbraucht. Angenommen werden folgende Elementarreaktionen bei der Titration:

$$SO_2 + C_5H_5N \rightarrow C_5H_5N * SO_2$$

$$C_5H_5N * I_2 + H_2O \rightarrow C_5H_5NH^+ + IOH + I^-$$

$$IOH + C_5H_5N * SO_2 + C_5H_5N \rightarrow C_5H_5N * SO_3 + C_5H_5NH^+ + I^-$$

$$C_5H_5N * SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N^+ + CH_3OSO_3^-$$

Gleichungen 7: Elementarreaktionen der Karl-Fischer Titration

Als Bruttoreaktion ergibt sich Gleichung 8.

$$3\ Py + I_2 + SO_2 + CH_3OH + H_2O \rightarrow 3\ PyH^+ + 2\ I^- + CH_3OSO_3^-$$

Gleichung 8: Bruttogleichung der Karl-Fischer Titration

Der Titrationsendpunkt wird potentionometrisch durch Dead-Stop-Indikation ermittelt. Die Bestimmung erfolgte nach Karl-Fischer mit dem Titriergerät Titro Line Alpha der Firma

Schott-Geräte GmbH. Als Titrant wurde das Einkomponentenreagenz Hydranal Composite 2 der Firma *Riedel de Haën* und als Lösungsmittel Methanol verwendet. Für die Bestimmung wurden ca. 50-100 mg des Pyrolyse-Öls eingewogen und anschließend automatisch titriert.

17.6.2 Bestimmung der Eintragsgutfeuchte nach DIN 52183

Der Feuchtigkeitsgehalt der luftgetrockneten Probe wurde durch Trocknen im Trockenschrank bei 103°C±2°C unter Atmosphärendruck gravimetrisch bestimmt. Eine Menge von mehr als 20 g der lufttrockenen Probe wurden auf 0,001 g genau in einem vorgeglühten Porzellantiegel eingewogen, im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Wägedifferenz ermittelt. Bei Annahme, dass die Probe vorher luftgetrocknet vorliegt und keine leichtflüchtigen Verbindungen enthält, ist der Gesamtwassergehalt gleich dem hygroskopischen Wassergehalt. Die Holzfeuchte wird nach folgender Formel berechnet und in Gewichtsprozent auf 0,1% gerundet angegeben.

$$W = \frac{a-b}{a} \cdot 100\%$$

Gleichung 9: Berechnung der Eintragsgutfeuchte (W = Holzfeuchte [%], a = Einwaage [g], b = Auswaage [g])

Die absolute zulässige Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert bei Parallelbestimmungen aus der gleichen Probe sollte bei Messungen der Restfeuchtigkeit nicht mehr als ±0,1% betragen.

17.6.3 Bestimmung der Glührückstände nach DIN 51719

Bei der Flash-Pyrolyse werden die Biomasse-Partikel nur sehr kurz den hohen Temperaturen der Pyrolyse unterworfen. Durch die Bestimmung der Glührückstände einer Probe lässt sich der Anteil thermisch oxidierbarer Produkte und damit auch der Anteil der nicht weiter thermisch oxidierbaren anorganischen Rückstände bestimmen.

Die Glührückstände wurden durch Veraschung nach DIN 51719 in einem Muffelofen bei 815°C gravimetrisch bestimmt.

Der Aschegehalt gibt Aufschluss über den Gehalt anorganischen Materials in einer Probe. Asche ist per Definition der bei 815°C erhaltene Verbrennungsrückstand. Dazu wurde die

lufttrockene Probe in einem elektrisch beheizten Muffelofen bei 815°C ±15°C vollständig verascht. Der Aschegehalt wird aus der Menge des Verbrennungsrückstandes bestimmt. Es wurden Proben > 30 g auf 0,001 g genau in vorgeglühte Porzellantiegel eingewogen und die Rückstände ermittelt.

Der Aschegehalt ergibt sich aus der Wägedifferenz der Probe vor und nach der Veraschung. Das Ergebnis wird in Gewichtsprozent und auf 0,01 % angegeben. Die Genauigkeit sollte bei Parallelbestimmungen und einem Wassergehalt von < 10 m% ±0,2 % vom Mittelwert betragen.

17.6.4 Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse diente zunächst ein Gerät der Firma *Heräus*. Später wurde ein neues Elementaranalysegerät der Firma *Thermo-Quest* Typ Flash EA, Serie 1112 verwendet. Beide Geräte arbeiten mit der klassischen Total-Oxidations-Methode.

Da die Öle teils inhomogen vorlagen, wurden Mehrfachbestimmungen zur Ermittlung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmung durchgeführt. Sauerstoffgehalte wurden als Differenz zu 100% ermittelt.

17.6.5 Carbonylgruppengehaltsbestimmung

Diese Methode der Carbonylgruppengehaltsbestimmung wurde prinzipiell der Literatur entnommen und an der BFH weiter optimiert.[214] Zur Kalibrierung der Methode wird abweichend zur Literaturvorschrift 3-Hydroxybenzenealdehyd verwendet. Vanillin, als ein typisches Pyrolyse-Produkt, wird als Referenzsubstanz verwendet. Die erhaltenen Werte sind gut reproduzierbar.

17.6.6 Bestimmung der Viskosität nach DIN 51562

Die Bestimmung der Viskositäten erfolgt mit einem automatischem Kapillar-Viskosimeter der Firma *Schott*, Typ AVS 350. Die Bestimmung der Viskosität ist bei verschiedenen Temperaturen durch zwei temperierte Wasserbäder der Firma *Schott*, Typ CT 1650 möglich.

Das Messprinzip und die Konstruktion des Kapillar-Viskosimeters ist in der DIN 51562 ausführlich beschrieben. Das verwendete Gerät ist vom Typ Ubbelohde-Viskosimeter zur

Bestimmung der Viskosität ν durch Messung der Ausflusszeit bei 10–100°. Durch das hängende Kugelniveau ist die mittlere Druckhöhe unabhängig von der Füllmenge. Der Einfluss der Oberflächenspannung ist weitgehend ausgeschaltet.

17.6.7 pH-Wert Bestimmung

Die pH-Werte der flüssigen Pyrolyse-Produkte wurde mit einer Einstabmesskette der Firma *Ingold Messtechnik GmbH*, Steinbach/Taunus , Typ *405-88TE* (165 mm, 9811 = 3 mol/l KC, min. 5% H_2O) und einem entsprechenden pH-Meter des Herstellers *Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW)*, Weilheim vom Typ *pH 530* gemessen.

17.6.8 Dichtebestimmung

Die Dichten der flüssigen Pyrolyse-Produkte wurde durch Wägung eines handelsüblichen Pygnometers (rundliches Glasfläschchen mit ebenem Boden und einem eingeschliffenen Kapillarstopfen) bestimmt. Das Pygnometer wird vorsichtig so befüllt, dass die Flüssigkeit die ganze Kapillare des aufgesetzten Kapillarstopfens ausfüllt; die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit wird mit Fließpapier entfernt.

17.6.9 Bestimmung der Neutralisationszahl nach DIN 51558

In der Schmierstoffanalytik ist die Neutralisationszahl definiert als die Laugenmenge, ausgedrückt in mg KOH, die notwendig ist, um die in 1 g der Probe enthaltenen sauren Bestandteile zu neutralisieren. Die Neutralisationszahl dient zur Charakterisierung von Schmierölen und -fetten hinsichtlich ihres Gehalts an wasserlöslichen Säuren, welche mit Methylorange titrierbar sind, beziehungsweise Gesamtsäuren, welche mit Alkaliblau titrierbar sind. Auch bei Fetten und fetten Ölen sowie bei Harzen benutzt man die Neutralisationszahl als Kennzahl. Im Gegensatz zur Säurezahl werden bei der Neutralisationszahl nicht nur die organischen Säuren, sondern der Gesamtsäure-Gehalt erfasst.

17.6.10 Berechnung des Heizwertes von Pyrolyse-Öl nach DIN-Vorschriften

Der Brennwert ist bestimmt, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Die Temperatur des Brennstoffs vor dem Verbrennen und die der Verbrennungsprodukte muß 25°C betragen. [215] Das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen gebildete Wasser muß nach der Verbrennung in flüssigem Zustand (man setzt die Enthalpie des flüssigen Wassers im Bezugszustand gleich Null) vorliegen. Die Verbrennungsprodukte

von Kohlenstoff und Schwefel müssen (Kohlendioxid und Schwefeldioxid) gasförmig vorliegen. Eine Oxidierung des Stickstoffs darf nicht stattfinden. Für den Heizwert (H_u) gelten die gleichen Versuchsbedingungen, mit der Ausnahme, dass das vor der Verbrennung im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen gebildete Wasser nach der Verbrennung im dampfförmigen Zustand bei 25°C vorliegen muß.

Als bezogene Größen haben der spezifische bzw. der molare Brennwert die Dimension kJ/kg bzw. kJ/mol und der auf das Normvolumen bezogene Brennwert die Dimension kJ/m^3. Größenmäßig ist der Heizwert kleiner als der Brennwert; er lässt sich aus diesem mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie des Wassers berechnen, da experimentell gewöhnlich der Brennwert auf kalorimetrischen Wege bestimmt wird. [216] Die Berechnung kann nach $H_u = H_o - r \cdot W_{Wasser}$ vorgenommen werden, wobei r = 2,442 kJ/g die spezifische Verdampfungswärme des Wassers bei 25°C ist, W_{Wasser} der Quotient aus den Massen des H_2O ist, welches bei der Brennstoffelementaranalyse gebildet wird. Weitere Angaben über Heiz- und/oder Brennwerte finden sich in der Literatur sowie in entsprechender DIN-Vorschrift. [217] Anhaltswerte für H_o bzw. H_u organischer Stoffe ergeben sich durch Anwendung der *Dulongschen Formel* auf die bei der Elementaranalyse erhaltenen Prozentwerte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und den Wassergehalt:

$$H_0 = 80{,}8\,C + 344{,}6 * (H - 0{,}125\,O) + 25\,S$$

Gleichung 10: Berechnung des oberen Heizwertes

$$H_H = 81\,C + 290 * (H - 0{,}125\,O) + 25\,S - 6\,Wasser$$

Gleichung 11: Berechnung des unteren Heizwertes

Die erhaltenen Werte in kcal/kg müssen durch Multiplikation mit dem Faktor 4,1868 in kJ/kg umgerechnet werden. [218] [219] [220] [221] Die Berechnung des Heizwertes für organische Verbindungen, die lediglich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, kann direkt nach Gleichung 12 in MJ/kg erfolgen.

$$H_0 = 0{,}001 * [338{,}2\,C + 1442{,}8 * (H - \frac{O}{8})]$$

Gleichung 12: Berechnung des oberen Heizwerts (bei Vorhandensein von C, H und O)

17.6.11 Kapillar-Destillation von flüssigen Pyrolyse-Produkten

Zur Auftrennung von Pyrolyse-Öl in Fraktionen bietet sich die Destillation als physikalisch/chemische Trennmethode an. Um zu testen, ob eine präparative Trennung von Pyrolyse-Öl Erfolg verspricht, sollte eine Kapillardestillation mit geringer Probenmenge durchgeführt werden. Hierfür wurde ein Gerät des Herstellers *Eppendorf* Typ MicroDestiller verwendet. Ein Foto des Gerätes ist in Abbildung 56 gezeigt.

Abbildung 56: MicroDestiller der Firma *Eppendorf*

Die technischen Daten des Destillationsgerätes sind Tabelle 97 zu entnehmen. Die für Pyrolyse-Öl gewählten Versuchsparameter sind in Tabelle 98 dargestellt.

Tabelle 95: Technische Daten des MicroDestiller

Hersteller	Eppendorf	[-]
Typ	MicroDestiller	[-]
Probenmenge	10-20	[ml]
Probenanzahl	6	[-]
Heizrate	5-20	[°C/min.]
Heizung	+25-+120	[°C]
Kühlung	-9-+15	[°C]

Tabelle 96: Versuchsparameter für die Kapillar-Destillation

Probenmenge	ca. 10	[g]
Temperaturprogramm		
Start	120	[°C]
Haltephase	300	[min]
Nachlauf	300	[min]
Kühlen	-9	[°C]

17.6.12 Flüssigchromatographie mit SPE-Festphasenextraktion

Neben der Fraktionierung von Pyrolyse-Öl durch Destillation soll ebenfalls die Methode der Festphasenextraktion (Solid-Phase-Extraction, SPE) auf Pyrolyseflüssigkeiten angewendet werden. Dies soll im analytischen Maßstab mit Hilfe von Festphasenkartuschen und der in Abbildung 57 dargestellten Apparatur von *ICT International Sorbent Technology* geschehen. Die Trennwirkung beruht auf der Trennung durch die unterschiedliche Polarität der funktionellen Gruppen.

SPE kann ebenfalls für die Bestimmung von polykondensierten Aromaten (PAH) dienen, die Detektion erfolgt dann mit GC/MS im Single-Ion-Montioring (SIM) Modus. Es können so sehr geringe Mengen an PAH's analysiert werden.

Für die Extraktion werden nacheinander folgende Lösungsmittel in aufsteigender Polarität als Elutionsmittel eingesetzt: Hexan, 1-Chlorbutan, Dichlormethan, Ethylacetat, Methanol. Die technischen Daten des Extraktionsgerätes und der Festphasenkartuschen von *Varian* sind in Tabelle 95aufgelistet. SPE-Beispielchromatogramme finden sich im Anhang dieser Arbeit.

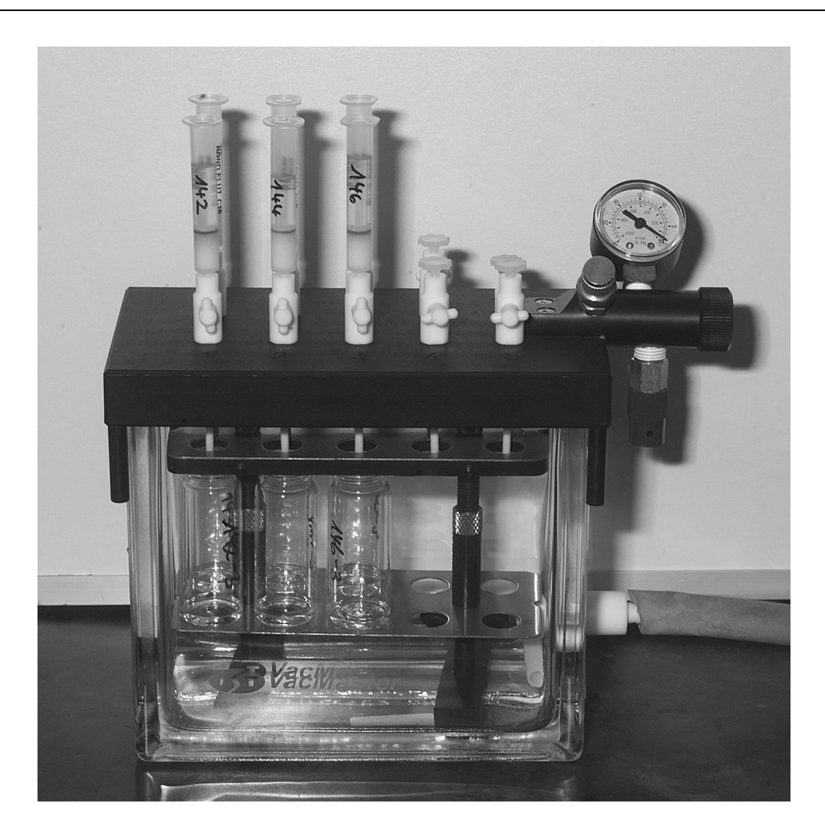


Abbildung 57: Flüssigphasen-Extraktionsgerät von *ICT International Sorbent Technology*

Tabelle 97: Technischen Daten des Extraktionsgerätes und der Festphasenkartuschen

Festphasenkartuschen		
Hersteller	Varian	[-]
Typ	C18 Bond Elut	[-]
Trennphase	Silika	[-]
Trennung	unpolar	[-]
Max. Probenmenge	500	[mg]
Max. Elutionsvolumen	3	[ml]
Extraktionsgerät		
Hersteller	International Sorbent Technology	[-]
Kartuschenanzahl	10	[-]
Funktionsprinzip	Vakuumextraktion	[-]

Die Festphasenextraktion wird folgendermaßen durchgeführt:

- Konditionieren der Kartuschen: erst mit 3ml Methanol, dann mit 3ml Lösungsmittel
- Aufgabe der Öl-Probe auf die Kartusche: ca. 200 mg Einwaage
- Öl mit Vakuum leicht in die stationäre Phase der Kartusche einziehen
- Eluieren der Öl-Probe mit je 3ml Lösungsmittel in oben genannter Reihenfolge
- Aliquoter Anteil der eluierten Fraktion mit GC-FID-Methode analysieren.

Die Einstellungen und technischen Daten des Gerätes sind in Tabelle 96 aufgelistet.

Tabelle 98 Gerät und Geräteeinstellungen für die Messung der eluierten Fraktion

Gaschromatograph	Chrompack (NL) CP 9001
Detektor	FID
Trägergas	He, 2 bar
Säule	DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm
Einspritzmenge	splitlos
Bedingungen	Detektor: 280°C, Injektor: 250°C, Ofen: 45°C, 4 min. isotherm, mit 3°C/min bis 280°C, 20 min isotherm bei 280°C

17.6.13 Abgas-Emissionsmessungen nach 17. BImSchV

Die Pyrolyse-Gase der Pyrolyse von Altholz (TP 49) werden einer Verbrennung zugeführt. Diese Verbrennungsabgase sollen auf die Parameter untersucht werden, welche in der siebzehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, (17. BImSchV), begrenzt sind. Bei den Messwerten werden die bei den jeweiligen Abgas-Sauerstoffgehalten gemessenen Konzentrationen angeführt. Gemessen wird über einen Zeitraum von einer ½ Stunde bzw. bei den Metallen und Dioxinen / Furanen über die jeweilige Probenahmezeit entsprechend 17. BImSchV.

17.6.13.1 Beschreibung der Probenahmestelle

Die Pyrolyse-Gase der LWS-Holz werden über einen mit Erdgas betriebenen Laborbrenner geleitet. Hier soll die Nachverbrennung der Pyrolysegase erfolgen. Die Gase werden einer Flamme zugeleitet, über der sich ein Trichter mit aufgesetztem Rohr befindet. Mit Hilfe dieser Apparatur werden die entstehenden Verbrennungsgase abgeleitet. In dem Rohr befinden sich Öffnungen, in welche die Entnahmesonden der Messapparaturen eingeführt werden. Die Messstelle befindet sich in einem senkrechte Kanalabschnitt. Der Abgaskanal weist einen runden Querschnitt mit einem Kanaldurchmesser von 21 mm auf

17.6.13.2 Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Flügelrad (Anemometer) gemessen.

17.6.13.3 Wasserdampfanteil im Abgas (Abgasfeuchte)

Der Wasserdampfanteil im Abgas wurde durch Adsorption an Silikagel und nachfolgende gravimetrische Bestimmung ermittelt.

17.6.13.4 Analysatoren

Die im Folgenden aufgeführten Analysatoren wurden eingesetzt.

Tabelle 99: Analysatoren

Komponente	Meßverfahren	Meßbereich	Hersteller / Typ
Sauerstoff	Paramagnetismus	0 - 25 Vol.%	Servomex Typ: OA 570
Kohlenmonoxid	Binos IR	0 - 1000 mg/m³	Leybold/Rosemount
Stickstoffmonoxid	NO-IR Binos	0 - 500 mg/m³	Leybold/Rosemount
Stickstoffdioxid	NO_2-UV Binos	0 - 200 mg/m³	Leybold/Rosemount
organische Stoffe als Gesamtkohlenstoff	FID	0 - 10000 mg/m³	Bernath Atomic GmbH & Co. KG, Wennigsen, Modell 3005

17.6.13.5 Gesamtstaub

Für die Erfassung partikelförmiger Stoffe wird das Verfahren der isokinetischen Probeentnahme angewendet. Die Partikel werden dabei an Messfiltern abgeschieden, die vor und nach der Probenahme gewogen werden. Aus der Massendifferenz ergibt sich die Staubmenge, die auf das Probegasvolumen zu beziehen ist. Das Verfahren ist in der VDI-Richtlinie 2066, Blatt 7 beschrieben.

17.6.13.6 Dampf- und gasförmige anorganische Chlorverbindungen (als HCl)

Die Probenahme für dampf- und gasförmige Chlorverbindungen (als HCl) entspricht dem VDI-Verfahren der Richtlinie 3480, Blatt 1, Methode C, vom Juli 1984. Die Analytik erfolgte nach EN ISO 10304-1.

17.6.13.7 Fluorwasserstoff (als HF)

Die Probenahme für dampf- und gasförmige Fluorverbindungen (als HF) entspricht dem VDI-Verfahren der Richtlinie 2470, Blatt 1, Verfahren B, vom Oktober 1975. Die Analytik erfolgte nach EN ISO 10304-1.

17.6.13.8 Schwefeldioxid (als SO_2)

Die Probenahme für Schwefeldioxid entspricht dem VDI-Verfahren der Richtlinie 2462, Blatt 3, vom Februar 1974. Die Analytik erfolgte nach EN ISO 10304-1.

17.6.13.9 Metalle

Die Probenahme für staubförmige Metalle und Metalloide erfolgt in Anlehnung an die VDI 3868, Blatt 1 vom Dez. 94 und Blatt 2E vom Nov. 95.

Die Metalle und Metalloide wurden atomabsorptionsspektrometrisch durch Anregung in einem elektrisch geheizten Graphitrohr (G-AAS) oder atomemissionsspektrometrisch mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES) bestimmt. Die Bestimmung des Quecksilbers wurde mittels AAS-Kaltdampftechnik durchgeführt.

17.6.13.10 Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

Die Probenahme für Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane PCD-D/F wurde gemäß EN 1948-1 (Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF, Teil 1: Probenahme) durchgeführt.

Die Analytik erfolgt mit Hilfe von GC/MS über SP 2331 und DB 5 auf VG AutoSpec. Jede Verbindung wird mit zwei Isotopenmassen gemessen. Die Quantifizierung erfolgt nach der Isotopen-Verdünnungsmethode durch Vergleich mit den eingesetzten ^{13}C markierten internen Standards.

18 Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 100: Formel- und Abkürzungszeichen

A	Fläche	[m^2]
c_p	Wärmekapazität des Eintragsgutes	[kJ/kgK]
Δp	Druckverlust	[Pa]
ΔT	Temperaturdifferenz	[K]
d	Partikeldurchmesser	[m]
E	Feldstärke	[V/m]
ε	Bettporosität	[-]
H	Höhe des expandierten Wirbelbettes	[m]
η	dynamische Viskosität	[Ns/m^2]
ν	kinematische Viskosität	[m^2/s]
Q	ausgetauschte Wärmemenge	[W]
q	Ladungszahl der Teilchen	[eV]
ρ	Dichte	[kg/m^3]
u	Lineargeschwindigkeit	[m/s]
u_W	Wanderungsgeschwindigkeit der geladenen Teilchen	[m/s]
V	Volumenstrom	[m^3/h]

19 Literaturverzeichnis

[1] Mulisch H., De ontdekking van de hemel, De Bezige Bij, Amsterdam 1992, uit het proloog

[2] Marutzky R., Qualitätsanforderungen und Entsorgungswege für Rest- und Gebrauchthölzer, in: Alt- und Restholz (Hrsg.: Marutzky R., Schmidt W.) Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 1997

[3] Morris K.W., Johnson W.L., Thamburaj T., Fast Pyrolysis of biomass for green power generation, in: Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry (Eds.: Kyritsis S., Beenackers A.A.C.M., Helm P., Grassi A., Chiaramonti D.), James & James (Science Publishers) Ltd., London 2000

[4] Bauen A., Kaltschmitt M., Contribution of Biomass toward CO_2-Reduction in Europe (EU), in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[5] Jungmeier G., Ganella L., Spitzer J., Greenhouse Gas Emissions of Bioenergy Systems compared to Fossil Energy Systems, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[6] Gesetz zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27.09.1994, BGBl. I (1994) 2705

[7] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz: Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (TA-Siedlungsabfall) vom 14.05.1993, Bundesanzeiger Nr.99a, 45 (1993)

[8] Marutzky R., Mitteilung des Unterausschusses 9.3 „Entsorgung“ der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung (DGfH), Sitzung vom 19. Juni, Borken 2001

[9] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz-BImSchG) in der Folge vom 14.Mai 1990, zuletzt geändert am 19. Juli 1995, BGBl. I (1990) 930

[10] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des BImSchG (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23.11.90, BGBl. I (1990) 2545

[11] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV) In der Fassung vom 19. Juli 1996 BGBl. I (1996) 1151 (1996) 1498 (1998) 3956)

[12] Anonymus, Mitteilung des Biomasse Info-Zentrums (BIZ), (www.biomasse-info.net) Stuttgart 2001

[13] Leukens A., Ökologisch bewusste Nutzung von Holzresten, Holz-Zentralblatt, 119 (1993) 629-630

[14] Frühwald A., Holzbe- und verarbeitung, in: VDI Bericht 794, VDI Verlag, Düsseldorf 1990

[15] Rückblick auf ein Fachseminar des BVSE in Bonn. Holz-Zentralblatt, 121 (1995) 2394-2395

[16] Winkler H. D., Problematik der Altholzentsorgung. Vortrag zum BVSE-Symposium „Altholzrecycling“, 29. Februar, Bonn-Breuel 1996

[17] Willeitner H., Voß A., Bucki C., Stoffliche Verwertung kontaminierter Rest- und Althölzer, in: Holz, Erzeugung und Verwendung - ein Kreislauf der Natur (Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, DGfH) 15. Dreiländer-Holztagung, München 1993

[18] Wehlte S.H.C., Untersuchung zur Wirbelschichtpyrolyse von nicht naturbelassenem Holz, Dissertation, Universität Hamburg 1997

[19] Wehlte S.H.C., Meier D., Moltran J., Faix O., The impact of wood preservatives on the flash pyrolysis of biomass, in: Developments, in: Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B) Chapman & Hall, London 1997

[20] Meier D., Wehlte S.H.C., Faix O., Flash-Pyrolyse- Eine Möglichkeit der stofflichen Verwertung von kontaminiertem Holz, Tagungsbericht 9603 (Hrsg.: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., DGMK) Hamburg 1996

[21] Meier D., Ollesch T., Faix O., Fast Pyrolysis of Impregnated Waste Wood- The Fate of Hazardeous Components, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001

[22] Voß A., Willeitner H., Gesamtkonzept für die Entsorgung von schutzmittelhaltigen Hölzern, Abschlußbericht des Forschungsvorhabens 145 06 76 „Entsorgung“ im Auftrag des Bundesumweltamtes, (Hrsg.: Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft) Hamburg 1994

[23] Voß A., Aufkommen und Zusammensetzung schutzmittelbehandelter Althölzer und ihre Entsorgung, Dissertation, Universität Hamburg 1997

[24] Meier D., Möglichkeiten der Identifizierung von Spurenstoffen im Holz, in: Beitragsmanuskripte Fachgespräch „Prüfung und Überwachung von Hackschnitzeln für Feuerungsanlagen“, Kleinmalchow (Hrsg.: Landesumweltamt Brandenburg) Brandenburg 1994

[25] Dobbs A. J., Grant C., The volatilisation of arsenic on burning copper-chrome-arsenic (CCA) treated wood, Holzforschung 32 (1978) 32-35

[26] McMahon C. K., Bush P.B., Woolson, How much arsenic is released when CCA treated wood is burned, Forest Prod. J., 36 (1986) 45-50

[27] Pasek E. A., McIntyre C. R., Treatment and recycle of CCA hazardous waste, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP/93-50007 (1993) 1-20

[28] Hata T., Meier D., Kajimoto, Kikuchi, Imamura Y., Behavior of CCA-treated wood during pyrolysis, in: Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry (Eds.: Kyritsis S., Beenackers A.A.C.M., Helm P., Grassi A., Chiaramonti D.), James & James (Science Publishers) Ltd., London 2000

[29] T. Hata, D. Meier, T. Kajimoto, H. Kikuchi, Y. Imamura, Fate of Arsenic After Fast Pyrolysis of Chromium- Copper-Arsenate (CCA) Treated Wood, in: Progress In Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A. V.) Blackwell Science Ltd, Oxford 2001

[30] Hutzinger O., Fink M., H. Thoma H., PCDD und PCDF: Gefahr für Mensch und Umwelt, Chemie in unserer Zeit, 20 (1986) 165-170

[31] Lange M. Dioxinquellen - Emissionen, Emissionsminderung und –begrenzung, in: Jahrbuch der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure) VDI Verlag, Düsseldorf (1996) 33-67

[32] Strecker M., Marutzky R., Zur Dioxinbildung bei der Verbrennung von unbehandeltem und behandeltem Holz und Spanplatten, Holz Roh- Werkst., 52 (1994) 33-38

[33] Salthammer T., Klipp H., llner H.M., Peek R.-D. Marutzky R., Untersuchungen über Emissionen bei der thermischen Verwertung von holzschutzmittelhaltigen Holzresten, in: Holz, Erzeugung und Verwendung - ein Kreislauf der Natur, 15. Dreiländer-Holztagung, (Hrsg.: Deutsche Gesellschaft für Holzforschung (DGfH)) München 1993

[34] Salthammer T., Klipp H., llner H.M., Peek R.-D. Marutzky R., Emissions from the combustion of wood treated with organic and inorganic preservatives; International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP/94-50019 (1994) 1-11

[35] Marutzky R.; Anforderungen an Holzhackschnitzel für den Einsatz in Feuerungsstellen, in: Beitragsmanuskripte Fachgespräch „Prüfung und Überwachung von Hackschnitzeln für Feuerungsanlagen“, Kleinmalchow (Hrsg.: Landesumweltamt Brandenburg) Brandenburg 1994

[36] Marutzky R., Sinnvolle Verwertungswege für Altholz. Vortrag auf dem BVSE-Symposium „Altholzrecycling“, Bonn 1994

[37] Anonymus, Mitteilung des Bundesverbandes der Altholzaufbereiter und -verwerter e.V. (www.altholzverband.de) Koblenz-Ehrenbreitstein 2001

[38] Pasel C., Beseitigung von Holzabfall in Müllverbrennungsanlagen, in: Alt- und Restholz, (Hrsg.: Marutzky R., Schmidt W.) Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 1997

[39] Schneider U., Deppe H.-J., Probleme der thermischen Verwertung von Wald-, Rest- und Altholz. Holz Roh- Werkst., 54 (1996) 137-140

[40] Schneider J., Seifert W., Buttker B., Verwertung von Sekundärrohstoffen durch Vergasungstechnik im Verwertungszentrum Schwarze Pumpe, in: Tagungsbericht 9603, (Hrsg.: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., DGMK) Hamburg 1996

[41] Bradke H., Eichhammer W., Gruber E., Jochem E., Köwener, Landwehr M., Mannsbart W., Marscheider-Weidemann F., Ostertag K., Patel M., Radgen P., Reichert J., Saage D., Schlomann B., Tönsing E., Walz R., Sekundärstoff-Nutzung im Zementwerk Rüdersdorf, Brennstoff-Wärme-Kraft (BWK), Bd. 48, Nr. 4, Springer VDI-Verlag, Düsseldorf 1996

[42] Anonymus, Aufbau einer 5000 t/d -Ofenlinie im Zementwerk Rüdersdorf. Zement-Kalk-Gips 48, Nr. 5 (1995) A38-A45

[43] Tietze U., Entsorgung im Zementwerk Rüdersdorf, in: Informationsschrift des Informationsdienst für die Abfallwirtschaft in Brandenburg und Berlin (Hrsg.: Sonderabfallwirtschaft Brandenburg/Berlin mbH) Podsdam IV (1999)

[44] Fengel D., Wegener G., Wood Chemistry, Ultrastrukture, Reaktions, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York 1984

[45] Nimz H.H., Grundlagen der Holzchemie, Vorlesungsskript (Hrsg.: Nimz H.H.) Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg 1988

[46] Anonymus, Cellulose, Lignin, Akzessorische Bestandteile, Vorlesungsskript, (Hrsg.: Ordinariat für Biologie) Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg 1970

[47] Predel M., Pyrolyse von Rapssaat nach dem Hamburger Verfahren, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1997

[48] Predel M., Pyrolyse von Rapssaat nach dem Hamburger Verfahren, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1997

[49] Faix O., Abbildung aus dem Institut für Holzchemie der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft, Hamburg 1999

[50] Glasser W.G., Lignin, in: Pulp and Paper, Chem. and Chem. Techn., 3rd Ed., 1, Wiley-International-Science, New York 1980

[51] Nimz H.H., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 13 (1974) 313-321

[52] Albright L., Crynes B., Corcoran W., Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice (Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W.) Academic Press, New York 1983

[53] Thomé-Kozmiensky K. J., Waste-Pyrolysis and Gasification in : Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. B8 VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995

[54] Steinhofer A. et al., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, 16 (1963) 540

[55] Eisenlohr K.H., Naumburg K., Zengel H.G., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, 20 (1967) 82

[56] Rebick F., in: Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice (Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W.) Academic Press, New York 1983

[57] Nowak S., Günschel H., in: Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice (Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W.) Academic Press, New York 1983

[58] Garcia A.N., Font R., Marcilla A., Kinetic Study of the Flash Pyrolysis of Municipal Solid Waste in a Fluidized Bed Reactor at High Temperature, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 31 (1994) 101

[59] Rice F.O., The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of free Radicals, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933) 3035

[60] Kossiakoff A., F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc. 65 (1945) 590

[61] Murata M., Saito S., Amano A., Maeda S., J. Chem. Eng. Jpn. 6 (1973) 252

[62] Murata M., Saito S., Amano A., Maeda S.,J. Chem. Eng. Jpn., 7 (1974) 398

[63] Schlesselman B., Recycling von DSD-Kunsstoffmaterial und Modellierung der Pyrolyse von Propan in einer stationären Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg 1997

[64] Sakai T., in: Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice (Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W.) Academic Press, New York 1983

[65] Simon C.M., Monomerengewinnung aus Abfallkunststoffen durch Pyrolyse in einer stationären, indirekt beheizten Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg 1997

[66] Meier D. Faix O., State of the art of fast pyrolysis of lignocellulosic materials- a review, Bioresource Technology 68 (1999) 71-77

[67] Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D., An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry 30 (1999) 1479-1493

[68] Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy, Reviews 4 (2000) 1-73

[69] Bridgwater A.V.; Kuester J.L., in: Research in Thermo-chemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V.; Kuester J.L.) Elsevier Appl. Sci., London 1988

[70] Bridgwater A.V., in: Advances in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackie Academic & Professional, London 1993

[71] Bridgwater A.V., Boocock D.G.B., in: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B.) Blackie Academic & Professional, London 1997

[72] Scott D.S., Piskorz J., The flash pyrolysis of Aspen-polar wood, Can. J. Chem. Eng. 60 (1982) 666-674
[73] Maschino C.K., Bush P.B., Woolson E.A., Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles, in: Advances in thermochemical biomass conversion, Bd. 2 (Ed.: Bridgwater) Blackie Academic & Professional, London, UK 1994
[74] Peacocke G.V.C., Bridgwater A., Design of a novel ablative pyrolysis reactor, in: Advances in thermochemical biomass conversion, Bd. 2 (Ed.: Bridgwater) Blackie Academic & Professional, London, UK 1994
[75] Piskorz J., Radlein D., Majerski P., Scott D.S., The Waterloo Fast Pyrolysis Process, in: Bio-Oil-Production & Utilisation (Eds.: Bridgwater A.V., Hogan E.N.) CPL Press, Newbury 1996
[76] Goring D.A., Timell T.E.: Molecular weight of native celluloses, TAPPI 45 (1962) 454-460
[77] Domburg G.E., Sergeeva V.N. , Popov A.N., Thermal degradation kinetics of aspen wood sulfuric acid lignin, Khim. Drev. 6 (1970) 133-139
[78] Domburg G.E., Sergeeva V.N., Zheibe G.A., Thermal analysis of some lignin model compounds, J. Thermal Anal. 2 (1970) 419-429
[79] Domburg G.E., Garvas M.P., Sergeeva V.N., Ozolin´sh G.V., Study of the low temperature thermal degradation of lignin by mass spectroscopy, Khim. Drev. 10 (1971) 97-107
[80] Domburg G.E., Sergeeva V.N., Zheibe G.A., Thermographic study of lignin model compounds. I. Thermal breakdown of phenylpropane monomers having differnt structure of the side chain, Khim. Drev. 7 (1971) 59-65
[81] Kislitsyn A.N., Rodinova Z.N., Savinykh V.I., Il´ina E.I., Thermal degradation of guaiacylpropane derivatives containing oxygen groups in position alpha, Khim. Drev. 9, (1971) 125-135
[82] Faix O., Mitteilung aus dem Institut für Holzchemie der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft, Hamburg 1999
[83] Vorher W., Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Ablaugen eines Phenolzellstoffprozesses; Dissertation, Universität Hamburg 1976
[84] Oasmaa A., Czernik S., Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas, (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999
[85] Maschio G., Lucchesi A., Koufopanos C., Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles, in: Advances in thermochemical biomass conversion, Bd. 2 (Ed.: Bridgwater) Blackie Academic & Professional, London, UK 1994
[86] Davidson K.O., Pettersson J.B.C., Bellais M., Liliendahl T., Sjostrom K., The pyrolysis kinetics of a single wood particle, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001
[87] Meier D., Pyrolyse, in: Energie aus Biomasse-Grundlagen, Techniken und Verfahren (Hrsg.: Kaltschmitt M., Hartmann H.) Springer-Verlag, Berlin-New York-London 2001

[88] Diebold J. P., Ablative Pyrolysis of Macromparticles of Biomass, in: Proceedings of the Specialists' Workshop on Fast Pyrolysis of Biomass (Ed.: Diebold J. P.) 19.-22. October, Solar Energy Research Institute, 80401 SERI/CP-622-1096 (NTIS) Copper Mountain Colorado 1980

[89] Diebold J. P., Development of Pyrolysis Reactor Concepts in the USA, in: Biomass Pyrolysis Liquids, Upgrading and Utilisation, (Eds.: Bridgwater A.V., Grassi G.) Elsevier Applied Science, New York, London 1991

[90] Demibas A., Mechanisms of liquification and pyrolysis reactions of biomass, Int. J. Energy Convers. & Manage. (6) 41 (1999) 633-646

[91] Abdullayev K.M., Biomass thermal decomposition in the pyrolysis process, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[92] Richards G.N., Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, J. Anal. Appl. Pyrolysis 10 (1988) 251-255

[93] Shafizadeh F., Chemistry of pyrolysis and combustion of wood, in: Progress in Biomass Conversion (Eds.: Sarkanen K.V., Tillman D.A., Jahn E.C.) Academic press, New York, 1982

[94] Faix O., Meier D., Fortmann I., Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of two trimeric lignin model compounds with alkyl-aryl ether structure, J. Anal. Appl. Pyrolysis 14 (1988) 115-148

[95] Boon J.J., Pastorova I, Botto R.E., Arisz P.W., Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PY-MS, PY-GC/MS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques; Biomass Energy 7 (1994) 25-32

[96] Antal M.J., Varhegyi G., Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 703-717

[97] De Groot W.F., Pan W.P., Rahman M.D., Richards G.N., First chemical events in pyrolysis of wood, J. Anal. Appl. Pyrolysis 13 (1988) 221-231

[98] Shafizadeh F., Introduction to pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis 3 (1982) 283-305

[99] Meier D., Scholze B., Characterisation of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part I. Py-GC/MS, FTIR, and functional groups, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 60 (2000) 41-54

[100] Meier D., Scholze B., Hanser C., Characterisation of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and ^{13}C-NMR, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 387-400

[101] Diebold J.P., A review of the toxicity of biomass pyrolysis liquids formed at low temperatures; in: Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook (Eds.: Bridgwater A.V., Czernik S., Diebold J., Meier D., Oasmaa A., Peacocke C., Piskorz J., Radlein D.) CPL Press, Newbury 1999

[102] Oasmaa A., Czernik S., Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for End Users, Energy & Fuels 13 (1999) 914-921

[103] Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K., Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Overend R.P., Milne T.A., Mudge L.K.) Elsevier Appl. Sci., London, 1985

[104] Czernik S., Maggi R., Peacocke G.V.C., A Review of Physical and Chemical Methods of Upgrading Biomass-Derived Pyrolysis Liquids, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[105] Diebold J.P., Czernik S., Additives to Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage, Energy & Fuels 11 (1997) 1081-1091

[106] Samolada M.C, Vasalos I.A., Catalytic cracking of biomass flash pyrolysis liquids, in: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B) Chapman & Hall, London 1997

[107] Girard P., Mouras S., Pyrolysis environment, health and safety issues output from the PyNe network, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[108] Shaddix C.R., Huey S.P., Combustion characteristics of fast pyrolysis oils derived from hybrid poplar, in: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B.) Blackie Academic, London 1997

[109] Wornat M.J., Porter B.G., Yang N.Y.C., Single droplet combustion of biomass pyrolysis oils, in: Proceedings of the Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting, Estes Park, USA, 1994

[110] Dayton D.C., Milne T.A., Alkali, chlorine, SO_x- and NO_x-release during combustion of pyrolysis oils and chars, in: Proceedings of the Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting; Estes Park, USA 1994

[111] Shihadeh A., Lewis P., Manurung R., Beér J., Combustion characterization of wood-derived flash pyrolysis oils in industrial-scale turbulent diffusion flames, in: Proceedings of the Biomass Pyrolysis Oil Properties and Combustion Meeting; Estes Park, USA 1994

[112] French R.J., Milne T.A., Vapour phase release of alkali species in the combustion of biomass pyrolysis oils, Biomass & Bioenergy 7 (1994) 315-325

[113] Gust S., Combustion of pyrolysis liquids, in: Biomass Gasification & Pyrolysis – State of the art and future prospects (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury, UK 1997

[114] Wickboldt P., Strenziok R., Hansen U., Investigation of flame characteristics and emissions of pyrolysis oil in a modified flame tunnel, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford, 1999

[115] Shihadeh A., Hochgreb S., Diesel Engine Combustion of Biomass Pyrolysis Oils, Energy & Fuels 14 (2000) 260-274

[116] Leech J., Running a dual fuel diesel engine on crude pyrolysis oil, in: Biomass Gasification & Pyrolysis – State of the art and future prospects (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury 1997

[117] Ormrod D., Mitteilung von Ormrod-Diesels, Unit 4 Peel Industrial Estate, West Pimbo, Skelmersdale, Lancashire, UK 2000

[118] Andrews R.G., Zukowski S., Patnaik P.C., Feasibility of firing an industrial gas turbine using a biomass derived fuel, in: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B.) Blackie Academic, London 1997

[119] Radlein D., Piskorz J., Production of chemicals from bio-oil, in: Biomass Gasification & Pyrolysis (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury UK 1997
[120] Meier D., Bridgwater A.V., Di Blasi C., Prins W., Integrated chemicals and fuelsrecovery from pyrolysis-liquids generated by ablative pyrolysis in Biomass & Gasification (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury UK 1997
[121] Witczak Z.J., Levoglucosenone and Levoglucosans – Chemistry and Applications (Ed.: Witczak Z.J.) ATL Press, Mount Prospect USA 1994
[122] Chum H., Diebold J., Scahill J., Johnson D., Black S., Schroeder H., Kreibich R.E., Adhesives from Renewable Resources, in: Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives (Ed.: Conner R.W.H.A.H.) ACS Symp. Series 1989
[123] Kelly S.S., Wang X.M., Myers M.D., Johnson D.K., Scahill J.W., Use of biomass pyrolysis oils for preparation of modified phenol formaldehyde resins, in: Developments in Thermochemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V., Boocock D.G.B) Chapman & Hall, London 1997
[124] Himmelblau D.A., Grozdits G.A., Production and performance of wood composite adhesives with air-blown, fluidized-bed pyrolysis oil, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999
[125] Roy C., Calvé L., Lu X., Pakdel H., Amen-Chen C., Wood composite adhesives from softwood bark-derived vacuum pyrolysis oils, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999
[126] Panagiotis N., Binders for the wood industry made with pyrolysis oil, Newsletter of the PyNe-Network 6 (1998)
[127] Majerski P., Piskorz J., Radlein D., Production of organic slow release fertiliser from biomass; US Patent 5 676 727 (1997)
[128] Beckman D., Radlein D., Slow release fertilizer production plant from bio-oil technical-economic assessment, VTT Tied. 2024 (2000) Part2/1-Part2/23
[129] Zhou J., Oehr K., Simons G., Barrass G., Put B., Simultaneous NO_x/SO_x Control Using BioLime^{TM} in: Biomass Gasification & Pyrolysis – State of the art and future prospects (Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press, Newbury, UK 1997
[130] Wagenaar B.M., Venderbosch R.H., Carrasco J., Strenziok R., van der Aa B.J., Rotating cone bio-oil production and application, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001
[131] Meier D., Andersons B., Irbe I., Ishirkowa J., Faix O., Preliminary Study on Fungicide Effects of Fast Pyrolysis Liquids used as Wood Preservatives, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001
[132] Cao N., Roy C., Darmstadt H., Activated Carbon Production from Charcoal by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues, Energy & Fuels 2001 (in press)
[133] Suuberg E.M., Arna I., Milosavljivic I., The char residues from pyrolysis of biomass, some physical properties of importance, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001
[134] Ben-Reuven M., Tewari S.S., Rapid activation method and apparatus for pelletized activated carbon production from carbonaceous wastes, USA Patent WO 2000071936 (2000)

[135] Janse A.M.C., Maarter Biesheuvel P., Prins W., van Swaaij W.P.M., A novel interconnected fluidized bed for the combined flash pyrolysis of biomass and combustion of char, Chem. Eng. J., 75 (1999) 121-130

[136] Wagenaar B.M., Venderbosch R.H., Carrasco J., Strenziok R., van der Aa B.J., Scale-up of the rotating cone technology for biomass fast pyrolysis, in: Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry (Eds.: Kyritsis S., Beenackers A.A.C.M., Helm P., Grassi A., Chiaramonti D.), James & James (Science Publishers) Ltd., London 2000

[137] Gerdes C., Pyrolyse von Holz in der Wirbelschicht, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1998

[138] Winnacker, Küchler, Chemische Technologie Band 5, Organische Technologie I, Carl-Hanser-Verlag, München 1981

[139] Meier D., Faix O., Heizöl und Chemie-Rohstoffe aus Holz Flash-Pyrolyse eröffnet neue Möglichkeiten, (Hrsg.: Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, BML) ForschungsReport 1, Bonn 1999

[140] Deglise X., Magne P., Pyrolysis and Industrial Charcoal, in: Biomass: Regenerable Energy, Bd. 1(Eds.: Hall D.O., Overend R.P.) John Wiley & Sons Ltd. 1987

[141] Maruschewski H.P., Mitteilung der Chemviron-Carbon-GmbH, Werk Bodenfelde, Uslarer Straße 30, 37194 Bodenfelde 1998

[142] Gläser H., in: Chemische Technologie des Holzes, Carl Hanser Verlag, München 1954

[143] Meyer R., Vergasung und Pyrolyse von Biomasse, Arbeitsbericht des Büro für Technologiefolgen Abschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB) 49 (1997)

[144] Leible L., Nieke E., Arlt A., Fürniss B., Organic Wastes- The biomass resource with the greatest importance for the future, in: Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry (Eds.: Kyritsis S., Beenackers A.A.C.M., Helm P., Grassi A., Chiaramonti D.), James & James (Science Publishers) Ltd., London 2000

[145] Brigwater A.V., Czernik S., Meier D., Piskorz J., Fast Pyrolysis Technology, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[146] Lauer M., First results on investigation on competitiveness of biomass pyrolysis applications, in: Newsletter of the PyNe-Network 11 (2001)

[147] Bridgwater A.V., A Guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals, in: Newsletter of the PyNe-Network 7 (1999)

[148] Prins W. et al, Firmenschrift der Biomass Technology Group (BTG) (www.btgworld.com) Enschede NL 2001

[149] Lauer M., Implementation of Biomass Fast Pyrolysis in Highly Competitive Markets, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[150] Graham R.G., Bergougnou M.A., Mok L.K., Freel B.A., de Lasa H.I., Continuous fast pyrolysis of biomass using solid heat carriers, in: Energy from Biomass and Wastes VIII, (Ed.: Klass D.L.) Institute of Gas Technology 1984

[151] Graham R.G., Freel B.A., Bergougnou M.A., The production of pyrolytic liquids, gas, and char from wood and cellulose by fast pyrolysis, in: Res. Thermochem. Biomass Convers., (Eds.: Bridgwater A.V., Kuester L.J.) Elsevier, London 1988

[152] Piskorz J., Majerski P., Scott D.S., Liquid fuels from Canadian peat by the Waterloo Fast Pyrolysis process; Can. J. Chem. Eng. 68 (1990) 465-472
[153] Czernik S., Scahill, J., Diebold J., The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass; Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (1993) 2429-2436
[154] Milne T.A., Overend R.P., Fast pyrolysis: processes, technologies and products, Biomass & Bioenergy 7 (1994) 1-6
[155] Bridgwater A.V., Bridge S.A., A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies; in: Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, (Eds.: Bridgwater A.V., Grassi G.) Elsevier Appl. Sci., London 1991
[156] Römpp Chemie Lexikon, (Hrsg.: Falbe J., Reglitz M.) G. Thieme Verlag, Stuttgart 1992
[157] Vauck W.R.A., Müller A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik (Hrsg.: Vauck W.R.A., Müller A.) Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1994
[158] Kunii D., Levenspiel O., Fluidization Engineering (Eds.: Kunii D., Levenspiel O.) Butterworth-Heinemann, Stoneham, UK 1991
[159] Geldart D., Gas Fluidization Technology (Ed.: Geldart D.) John Wiley & Sons, Chichester, UK 1986
[160] Reh L., in: Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Band 3, 4. Aufl., S.433, Verlag Chemie 1973
[161] Winkler F., Patent der I.G. Farben, Deutsches Patent DE 437970 1922
[162] VDI-Wärmeatlas, (Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure) VDI-Verlag, 6. Aufl., Düsseldorf 1991
[163] Werther J., Strömungsmechanische Grundlagen der Wirbelschichttechnik, Chem. Ing. Tech. 50 (1978) 193-202
[164] Wirth K.-E., Strömungszustände und Druckverluste in Wirbelschichten, in: VDI-Wärmeatlas, (Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure) VDI-Verlag, 6. Aufl., Kap. Lf, Düsseldorf 1991
[165] Werther J., Fluidised-Bed Reactors, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B4, 5th ed., 239-274, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1992
[166] Sinn H.J., Recycling der Kunststoffe, Chem. Ing. Tech. 46 (1974) 579-589
[167] Sinn H.J., Kaminsky W., Janning J., Verarbeitung von Kunststoffmüll und Altreifen zu Chemie-Rohstoffen, besonders durch Pyrolyse, Angew. Chem. 88 (1976) 737-750, Angew. Chem. Int. Ed. 15 (1976) 660-673
[168] Kaminsky W., Sinn H.J., Pyrolyse von Kunststoffen und Altreifen in der Wirbelschicht zur Wertstoffgewinnung in Technikumsreaktor, Habilitationsschrift, Universität Hamburg 1991
[169] Kaminsky W., Sinn H.J., Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen im Wirbelschichtreaktor, Kunststoffe 68 (1978) 284-290
[170] Predel M., Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS, Dissertation, Universität Hamburg 2000
[171] Timmann H., D.R.P-Verfahren, in: Pyrolyse von Abfällen (Hrsg.: Thomé-Kozmiensky K.J.) EF-Verlag 1985
[172] Kaminsky W., Mitteilung aus dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 1998
[173] Miranda M., Mitteilung der Quimica Nova S.A., Bs.As., Argentinien 1999

[174] Meier D, Ollesch T., Gerdes C., Herstellung von Bio-Ölen aus Holz in einer Flash-Pyrolyseanlage, in: Tagungsbericht 9802 (Hrsg.: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., DGMK) 1998

[175] Simon C. M., Eger C., Kastner H., Kaminsky W., Chemisches Recycling von Kunststoffen mittels Wirbelschichtpyrolyse, in: Tagungsbericht 9603 (Hrsg.: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., DGMK) 1996

[176] Meier D., Wehlte S.H.C., Simon C.M., Ollesch T., Stoffliche Verwertung von nicht naturbelassenen Holzresten durch Pyrolyse in der Wirbelschicht, in: Abschlußbericht zum Projekt 03 631 (Hrsg.: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, DBU) Osnabrück 1998

[177] Gerdes C., Simon C.M., Ollesch T., Meier D., Kaminsky W., Auslegung, Bau und Betrieb einer Flash-Pyrolyseanlage für Biomasse, Chem. Ing. Tech. 78 (2001) 1207-1214

[178] VDI-Richtlinien, VDI 3678, März 1980

[179] Piskorz J., Mitteilung der Firma RTI, Kanada 1997

[180] Scott D.S., Piskorz J., The continuous flash pyrolysis of biomass, Can. J. Chem. Eng. 62 (1984) 404-412

[181] Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process, J. Anal. Appl. Pyrolysis 19 (1991) 41-63

[182] Mitteilung der Firma DynaMotive (www.dynamotive.com) Kanada 2001

[183] Betriebsanleitung für Dosierpumpen, (Hrsg.: Bran & Lübbe Dosier- und Mischtechnik) Hamburg 1987

[184] Piskorz J., Scott D.S., Westerberg I.B., Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev. 25 (1986) 265

[185] Piskorz J., Radlein D., Scott D.S., J. Anal. Appl. Pyrol. 9 (1986) 121

[186] Kaminsky W., Pyrolyse von Biomasse, Chem. Ing. Tech. 61 (1989) 775-782

[187] Gray M.R., Corcoran W.H., Gavalas G.R., Pyrolysis of wood derived material. Effects of moisture and ash content, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24 (1985) 646-651

[188] Maniatis K., Buekens A., in: Research in Thermo-chemical Biomass Conversion (Eds.: Bridgwater A.V.; Kuester J.L.) Elsevier Appl. Sci., London 1988, 179-191

[189] Radovanovic M., Venderbosch R.H., Prins W., van Swaaij W.P.M., Some remarks on the viscosity measurements of pyrolysis liquids, Biomass & Bioenergy 18 (2000) 209-222

[190] Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Hernandez E.G., Influences of Physical and Chemical Properties on Wood Pyrolysis, in: Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry (Eds.: Kyritsis S., Beenackers A.A.C.M., Helm P., Grassi A., Chiaramonti D.), James & James (Science Publishers) Ltd., London 2000

[191] Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Hernandez E.G., Bermudaz R.A.P., Dynamics and Products of wood pyrolysis, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001

[192] Elliot D.C., Water, alkali and char in flash pyrolysis oils, Biomass & Bioenergy 7 No 1-6 (1994) 179-185

[193] Bremer J., Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch Analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie, Dissertation, Universität Hamburg 1991

[194] Chen Y., Qin W., Li X., Gong J. Gong N., The Chemical Composition of Ten Bamboo Species, in: Recent Research on Bamboo, Proceedings of the International Bamboo Workshop in Hangzhou, China 06.-14. October (Eds.: Rao A.N., Rao G.D., Sastry D.B.) 1985

[195] El Bassam N., Meier D., C. Gerdes, Korte A.M., Modern Biofuels from Bamboo-Oil, Charcoal and Gas, Temperate Bamboo Quarterly Vol. 4 No. 1 (1999)

[196] Anonymus, Preisliste für Grundchemikalien vom Juni (Hrsg.: ICIS-LOR-Group worldwide) 2000

[197] Anonymus, Mitteilung der Trespa International BV, 13. September, Postbus 110, 6000 AC Weert und Wetering 20, 6002 SM Weert, Niederlande 2000

[198] Kelley S.S., Wang X.M., Myers M.D., Davis M.F., Use of model compounds to study the reactivity and cross-linking of natural phenolics, ACS Symp. Ser. 784 (2001)

[199] Freel B., Graham R., Giroux R., Natural resin, preparation thereof, and industrial product therefrom, US Patent 1999-364610 A 19990729

[200] Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C., Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, Bioresource Technology 79 (3) 2001

[201] Roy C., Calvé L., Lu X., Pakdel H., Amen-Chen C., Wood Composite Adhesives from Softwood Bark Derived Vacuum Pyrolysis Oils, in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas (Eds.: Overend, R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999

[202] Burkhart H., Mitteilung der *Stora Kabel GmbH*, Schwerter Straße 263, 58099 Hagen (2000)

[203] VDP-Statistiken, in: Papier´98, Ein Leistungsbericht. (Hrsg.: Verband Deutscher Papierfabriken e.V.) VDP, Bonn (1998) 34-59

[204] Ying Y., Pyrolyse von kommunalem und papierindustriellem Klärschlamm in der Wirbelschicht, Dissertation, Universität Hamburg 1991

[205] RTI, Levoglucosan/Levoglucosenone - High potential chemical feedstocks, Firmenschrift der *Resource Transformations International Ltd*. (RTI), 382 Arden Place, Waterloo, Ontario, Kanada, 1993

[206] Janssen Chemica, Levoglucosan, Firmenschrift der *Janssen Chemica*, Chemical division of Janssen Pharmaceutica N.V., Turnhoutseweg 30, B-2340 Beerse, Belgium 1991

[207] IEC, Mitteilung des Iowa Energy Centers, 2521 Elwood Drive Suite 124, Awes, IA 50010-8229, www.energy.iastate.edu USA 2000

[208] Witczak Z.J., Levoglucosenon and Levoglucosans-Chemistry and Applications, Frontiers in Biomedicine and Biotechnology, Vol. 2 (Ed.: Witczak Z.J.) ATL Press Inc., Science Publishers, Mount Prospect, Illinois, USA 1994

[209] Dobele G, Meier D., Faix O., Radke S., Rossinskaja G., Telysheva G., Volatile products of catalytic flash pyrolysis of celluloses, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59 (2001) 453-463

[210] Dobele G, Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D., Radke S., Faix O., Levoglucosenone- A produkts of catalytic fast pyrolysis of celluloses in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science, Oxford 2001

[211] Südzucker AG, Deutsche Patentschrift vom 06.06., Patent Nr. DE 38 03 339 C 2, 1991

[212] Salter E.H., Wulzinger P., Bridgwater A.V., Meier D., Catalytic Pyrolysis for Improved Liquid Fuel Quality in: Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas, (Eds.: Overend R.P., Chornet E.) Pergamon Elsevier, Oxford 1999
[213] Wulzinger P., Untersuchungen zum Einsatz von Katalysatoren bei der Flash-Pyrolyse von Holz, Dissertation Universität Hamburg 1999
[214] Nicolaides G.M., The chemical characterisation of Pyrolysis oils, Master thesis, University of Waterloo, Canada 1984
[215] DIN 5499 (1972)
[216] DIN 51900 Teil 1–3 (1977)
[217] DIN 51850 (1980).
[218] Kohlrausch, Praktische Physik, Band 1, Teubner-Verlag, Stuttgart 1985, 426
[219] Fitzer F., Technische Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1989
[220] DIN 5499 (1972)
[221] Anonymus, Beilage zu Chem. Lab. 25 (1974)

Inhaltsverzeichnis Anhang

1 Betriebsanleitung der LWS Holz

1.1 Sicherheit

Mit dieser Betriebsanleitung wird die Vorbereitung und Durchführung von Versuchen mit der Laborwirbelschichtanlage Holz (LWS Holz) beschrieben. Am Anfang sind alle sicherheitsrelevanten Angaben für das Arbeiten mit der Anlage zusammengefasst.

1.2 Grundsätzliches zum Thema Sicherheit

Als persönliche Schutzausrüstung für Montagearbeiten sowie für den Versuchsbetrieb sind:

- Schutzbrille
- Arbeitshandschuhe
- Schutzkleidung (Arbeitsanzug mit kurzer Jacke)
- geschlossenes Schuhwerk (Sicherheitsschuhe) zu tragen.

Beim Versuchsbetrieb sollte eine Gasmaske bereitgehalten werden. Bei Arbeiten mit Keramikisolierwolle (lungengängige Fasern) oder der Entnahme von Pyrolyserückständen bzw. Zyklonstaub ist eine Feinstaubmaske (P2) zu tragen.

Die Anlage darf im Versuchsbetrieb nur von zwei Personen betrieben werden. Dabei müssen sich beide mit der Anlage vertraut gemacht haben und über die Sicherheitseinrichtungen des Institutes informiert sein. Insbesondere die Kenntnis dieser Betriebsanleitung ist für ein sicheres Arbeiten unerlässlich.

Bei der Pyrolyse entstehen gesundheitsschädliche Gase und Flüssigkeiten. Daher ist jeder direkte Kontakt mit den Pyrolyseprodukten zu vermeiden. Bei den Montagearbeiten an der Anlage und beim Versuchsbetrieb ist die Belüftungsanlage des Technikums in Betrieb zu nehmen. Für den Umgang mit Gefahrstoffen gelten die einschlägigen Vorschriften (TRGS 451, Gefahrstoffverordnung, Unfallverhütungsvorschriften der BG, Broschüre "Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien", hausinterne Sicherheitsdatenblätter und Arbeitsvorschriften etc.). Zusätzlich sind die Gefahrstoffdatenblätter für Kohlenmonoxid, Pyrolyse-Öle aus Laubholz und Buchenholzteer Teil dieser Betriebsanleitung (siehe unten).

1.3 Sicherheitseinrichtungen des Institutes für Holzchemie der BFH

- Kohlensäure-Feuerlöscher und Löschdecke befinden sich in Eingangsrichtung zu den Technika durch den Glasgang links neben der Tür im Vorraum zum Pyrolyse-Technikum.
- Der Feuermelder befindet sich links neben der Eingangstür zum Pyrolyse-Technikum.
- Eine Notdusche befindet sich über der Eingangstür zum Pyrolyse-Technikum.
- Das Telefon und ein Erste-Hilfe-Schrank befinden sich ebenfalls in Eingangsrichtung zu den Technika durch den Glasgang links neben der Tür im Vorraum zum Pyrolyse-Technikum.
- Notausgänge sind die Tür vom Technikum zum Hof bzw. der Eingang zu den Technika durch dem Glasgang!
- Türen und Fluchtwege dürfen nie versperrt oder zugestellt werden!

1.4 Allgemeine Angaben zur LWS-Holz

In diesem Abschnitt sind alle für den Betrieb notwendigen Schritte erläutert. Zur Versuchsauswertung und Bilanzierung sowie der Analytik der Produkte sollten die entsprechenden Kapitel der Dissertation herangezogen werden. Die Anlage bietet die Möglichkeit, fraktioniert über Wärmetauscher, die in Reihe geschaltet sind, zu kondensieren. Wird dieser Versuchsaufbau gewählt, so sind die Abschnitte, die mit einem „A“ gekennzeichnet, sind zu beachten. Soll eine Ölfraktion gewonnen werden, so verwendet man statt der Kühler in Reihe den Strahlwäscher. Wird der Versuchsaufbau mit Strahlwäscher ausgewählt, so sind die Abschnitte, die mit einem „B“ gekennzeichnet sind, zu beachten. Ungekennzeichnete Abschnitte gelten für beide Versuchsaufbauten.

1.5 Abkürzungsverzeichnis der Betriebsanleitung

Zunächst werden in alle wichtigen Abkürzungen zum Verständnis der Betriebsanleitung erläutert.

Tabelle 1: Abkürzungsverzeichnis

E-Fi	= Elektroabscheider
K	= Kugelhahn
NV	= Nadelventil
ROTA	= Schwebekörperdurchflussmesser
VA bzw. V2A	= Trivialabkurzung für Edelstahl
KG	= Kreisgas
ÜG	= Überschussgas

Tabelle 2: Bezeichnung und Ort der Kugelhähne und Nadelventile

Bezeichnung:	Ort:
K1	zwischen Überschussgasuhr und Kreisgasuhr
K2	zwischen Verdichter und Fackel
K3	zwischen Verdichter und Reaktor
K4	zwischen Rota 2 und Überlauftonne
K5	zwischen Magnetventil und Fackel
K6	in der Bypassleitung für das Magnet- und Sicherheitsventil
K7	in der Bypassleitung für Inertgas zu Rota 2 und Rota 3
K8	zwischen Inertgas / Kreisgasleitung und Rota 2 und Rota 3
K9	Einfüllhahn am Silodeckel
NV1	zwischen Kreisgasuhr und Verdichter
NV2	in der Bypassleitung vom Verdichter
NV3	zwischen Inertgasversorgung und Anlage
NV4	in der Bypassleitung zu K1
NV5	in Strömungsrichtung des Gases vor Rota 3
NV6	in Strömungsrichtung des Gases vor Rota 2
NV7	zwischen Vorwärmer 1 und Rota 1
NV8	zwischen Silodeckel und Druckaufnehmer
NV9	am Silodeckel

1.6 Fließpläne der LWS-Holz

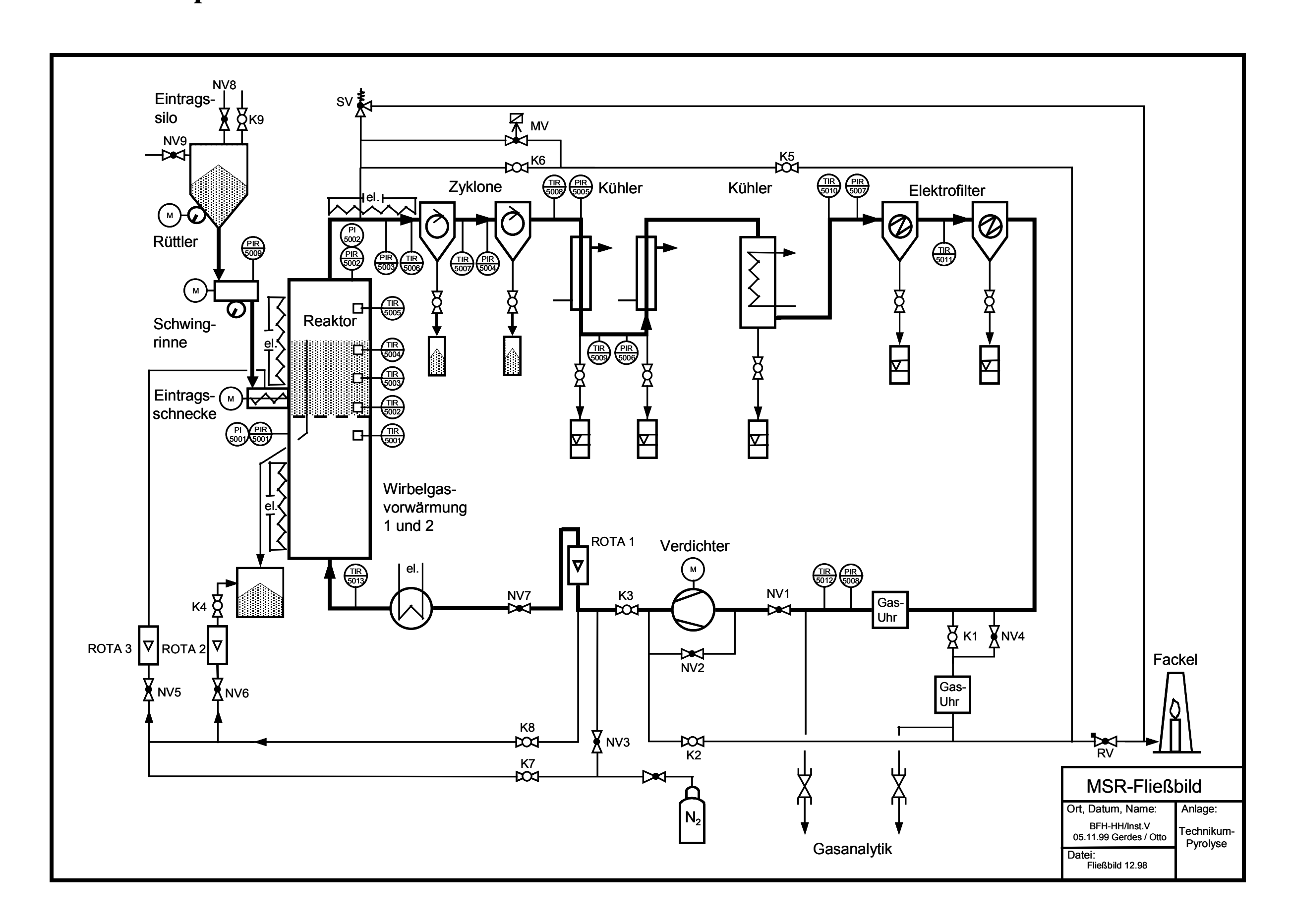


Abbildung 1: Fließplan der LWS-Holz in der Konfiguration A

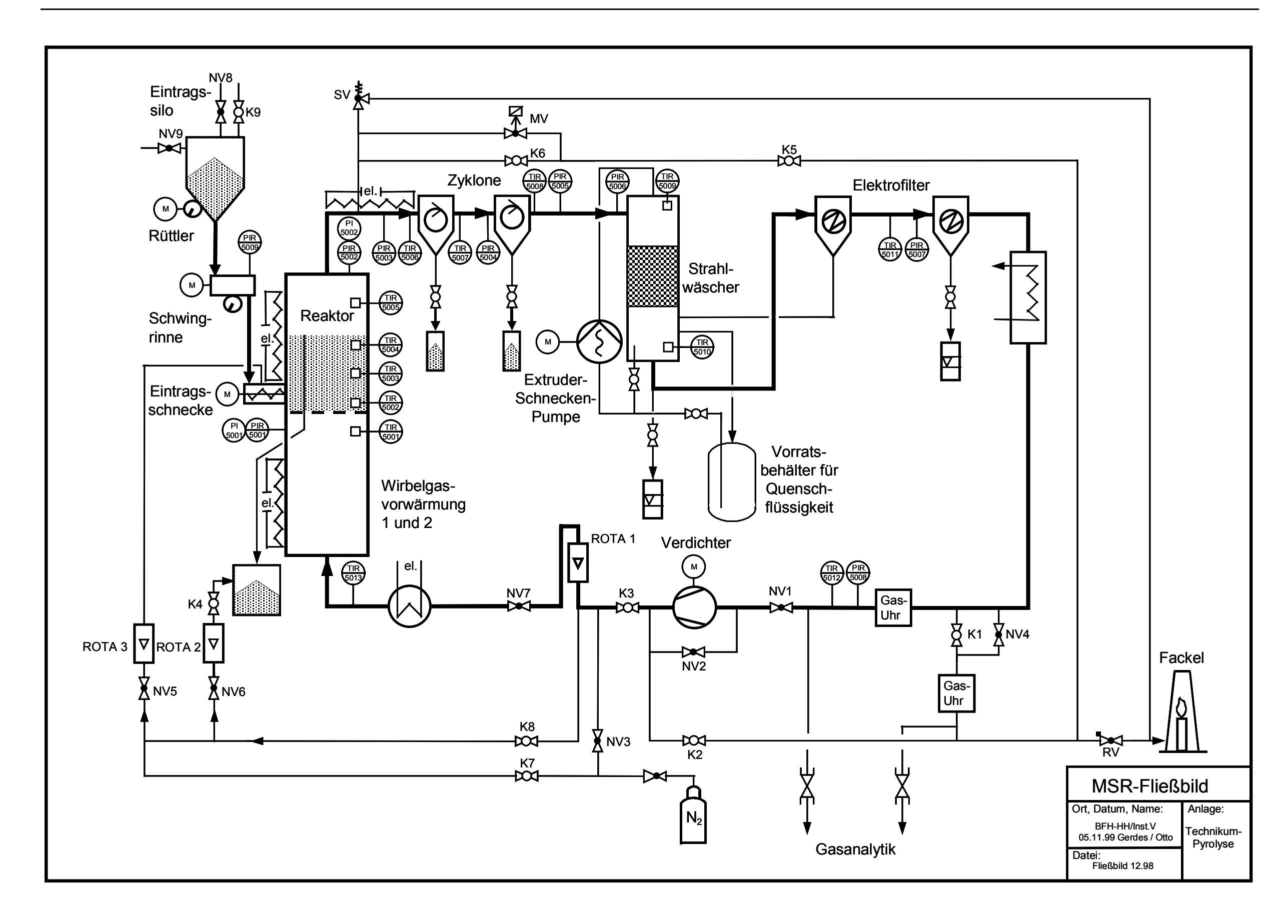


Abbildung 2: Fließplan der LWS-Holz in der Konfiguration B

1.7 Übergabe der Anlage

Alle Anlagenteile sind montiert, gereinigt und gegebenenfalls instand gesetzt zu übergeben. Die elektrischen Verbindungen zur Anlage sind getrennt (Hauptschalter und Hauptsicherung ausgeschaltet!). Sämtliche Ventile und Kugelhähne sind geschlossen. Die Kühlwasserzuführung ist abgestellt. Der Kryostat und sonstige Zusatzapparate sind abgestellt. Die zur Wartung und Reparatur benötigten Zusatzapparate sind in greifbarer Nähe der Anlage an ihren Lagerorten abgestellt.

1.8 Allgemeine Montagearbeiten

Im Folgenden sind die Montageschritte der Anlage aufgeführt. Die Maße für Flansche, Schrauben und Dichtungen finden sich in einem späteren Abschnitt dieser Betriebsanleitung. Grundsätzlich sind alle Schrauben im Stahlteil der Anlage mit Hochtemperaturpaste (Kupfer-Paste) einzustreichen, um ein Festbrennen dieser Verbindungen während des Versuches zu verhindern. Alle Schraubverbindungen werden vorsichtig aber fest angezogen. Alle Flanschverbindungen werden nacheinander „über Kreuz" montiert, nicht in oder gegen den Uhrzeigersinn.

Die Reaktorflansche werden mit einem Drehmomentschlüssel mit 80 Nm angezogen. Vor der Montage sind alle Graphitdichtungen auf Beschädigungen zu prüfen und gegebenenfalls gegen neue auszutauschen.

Sämtliche Thermoelemente sind so einzustecken, dass sie bis an den Boden des jeweiligen Tauchrohres hinabreichen (leichtes Kratzgeräusch beim Drehen des Thermoelements um seine Achse)!

1.8.1 Montage des Reaktors

Zuerst wird das Aufsteckrohr (20 x 1 mm) mit Kupferpaste bestrichen und anschließend im Inneren des Reaktors auf den dafür vorgesehenen Stutzen gesteckt bzw. der korrekte Sitz des bereits montierten Rohrstücks kontrolliert. Sind Vorwärmer 2 und Haken-Wirbelboden demontiert, wird der Wirbelboden mit je einer Graphitdichtung oberhalb und unterhalb in den oberen Flansch des Vorwärmers 2 gelegt und mit acht 16 mm Schrauben an den Reaktor angeflanscht. Dabei ist auf richtigen Sitz des Wirbelbodens zu achten. Die Heizschalen werden überprüft und gegebenenfalls instand gesetzt. Schließlich werden die Druckmessstellenanschlüsse und die Thermoelemente befestigt und die restliche Isolierung angebracht.

Auf den Überlauftopf wird der Deckel samt Dichtung montiert. Dann wird der Topf mit einem PE Schlauchstück und zwei Schraubschellen mit dem Reaktorüberlaufstutzen verbunden. Dabei ist auf festen Sitz der Schlauchschellen zu achten. Der Schlauch zur Inertgasversorgung des Überlaufgefäßes wird an K4 angeschlossen.

Wurde die Eintragschnecke demontiert, so ist diese samt Lager und Stopfbuchse einzusetzen. Dabei vorsichtig und ohne Gewalt vorgehen, damit sich die Schnecke nicht verzieht. Die Stopfbuchsenbrille darf nur ganz langsam nachgezogen werden.

Silo und Eintragssystem mit der Vibrationsrinne sind auf korrekten Zusammenbau zu prüfen. Wenn erwünscht, kann vor Verschließen des Silos schon das abgewogene zu pyrolysierende Eintragmaterial in das Silo eingefüllt werden.

Nun kann die abgewogene Menge an Wirbelgut (z.B. 6 kg Sand der Körnung 0,3-0,5 mm) in den Reaktor eingefüllt werden. Hierzu ist unbedingt die Eintragschnecke in Betrieb zu nehmen, da sonst Sand in den Schneckengang eindringen kann (Gefahr von Verstopfung!). Zusätzlich wird der Verdichter in Betrieb genommen und ein geringer Volumenstrom an Luft durch den Wirbelboden und das Eintragssystem über die Rotameter Rota 1 und Rota 3 eingeregelt. Das Einfüllen des Wirbelsandes erfolgt schräg zur Seite, um mögliche Sandverluste über das Überlaufrohr zu vermeiden.

Schließlich wird noch der Reaktordeckel mit den darin eingesetzten Thermoelementrohren und der Dichtung auf den Reaktor gesetzt. Der Druckaufnehmer für den Druck im Freeboard wird angeschlossen und die Thermoelemente werden eingesteckt. Anschließend wird das Abgangstück zu den Sicherheitsventilen an den Reaktorkopf angeflanscht und mit M10 Schrauben verbunden. Die Winkelleitung zu den Sicherheitsventilen wird an der Schneidringverschraubung befestigt (dabei mit einem Maulschlüssel den eingeschweißten Teil der Schneidringverschraubung kontern, um die Schweißverbindung und den Rest der Anlage zu entlasten)!

1.8.2 Montage der Zyklone

Vor dem Einbau sind die Zyklontöpfe zu wiegen. Die Zyklone werden nacheinander an das Abgangsstück zu den Sicherheitsventilen geflanscht.

1.8.3 Dichtigkeitsprüfung des Stahlteils

Ist der Stahlteil der Anlage bis zu den Zyklonen aufgebaut, so kann für diesen Teil eine separate Dichtigkeitsprüfung durchgeführt werden. Dazu wird die Anlage hinter den Zyklonen mit einem Gummistopfen verschlossen (Stopfen mit Kabelbindern gegen Gefahr des Herausschießens sichern!). Aus der Stickstoffflasche wird bei laufender Eintragschnecke über ROTA 3 und das Eintragsystem auf die Anlage ein Druck von 150-200 mbar gegeben und der Druckabfall in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Der Stahlteil gilt als ausreichend dicht, wenn der Druckabfall 20 mbar in einer halben Stunde nicht übersteigt. Undichtigkeiten sind mit Seifenwasserlösung bzw. Lecksuchflüssigkeit aufzuspüren (Blasenbildung!) und vor der eigentlichen Inbetriebnahme zu beheben.

Ist der Stahlteil dicht, so wird der Reaktordeckel isoliert. Anschließend werden die Anschlüsse der Heizdrähte am Reaktorkopf und den Zyklonen angeschlossen. Zum Schluss werden noch Isolierungen für die Zyklone und Rohrleitungen bis zum jeweiligen Kühlereingang angebracht.

1.8.4 (A) Montage der Stahlkühler

Die beiden Stahlkühler werden zusammengeschraubt und an den Zyklonausgang des zweiten Zyklons angeflanscht. Zur Befestigung im Gerüst sind Schraubklemmen vorgesehen. Schließlich werden die beiden Hähne mit QVF Planschliff angeflanscht. Dazu kann etwas Teflon-Paste auf die Dichtungen gegeben werden, um ein sicheres Abdichten zu erreichen. Unter die Hähne werden 2 l Rundkolben angeschlossen, die ebenfalls vorher ausgewogen sein müssen. Dann werden die Druckaufnehmerschläuche befestigt und die Thermoelemente eingesteckt.

1.8.5 (A) Montage der Abscheidevorrichtungen aus Glas

Auf die Stahlkühler folgen genormte QVF Glasteile. Ihr Aufbau ist versuchsabhängig. In dieser Anleitung wird der Standardaufbau beschrieben. Bei diesem folgt auf die Stahlkühler ein Intensivkühler aus Glas. Zwischen Stahlkühler und dem ersten Glasteil wird ein PTFE-Faltenbalg DN 25 angeflanscht (QVF). Hinter dem Intensivkühler wird der zweiteilige Elektrofilter aufgebaut. Zwischen dem Intensivkühler und dem ersten Teil des Elektrofilters, sowie zwischen den beiden Elektrofiltern werden PTFE-Faltenbalge DN 50 und Ansatzstücke für die Druck- und Temperaturmessstellen gesetzt. Der Aufbau der großen Abscheideaggregate hat von unten nach oben zu erfolgen. Auf den spannungsfreien Aufbau ist unbedingt zu achten.

Sind Intensivkühler und Elektrofilter montiert und ausgerichtet, so können die Hähne und Auffangkolben angebracht werden. Schließlich werden die Anschlüsse der Druck- und Temperaturaufnehmer verbunden und die Verbindungsschläuche zum Kryostaten angeschlossen.

Danach werden die Kappen der Elektrofilter montiert und die Ausrichtung der Sprühelektroden überprüft. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Abstand zwischen der Sprühelektrode und den Mantelelektroden axial symmetrisch ist. Sollten Zweifel am Zustand

der Elektrodendrähte bestehen, so sind diese vor Inbetriebnahme der Anlage gegen neue auszutauschen.

Zum Schluss werden die Steckanschlüsse der Hochspannungskabel auf die Elektrofilterkappen gesteckt. (Steckanschlüsse der Nummer 1 an Elektrofilter 1, Steckanschlüsse der Nummer 2 an Elektrofilter 2!). Auf festen Sitz der Kabel und sicheren Anschluss der Erdung ist zu achten! Schließlich werden noch die Rohrverbindungen zur Gasregelung (Gasuhren und Verdichter) montiert. Abschließend findet eine optische Kontrolle der zusammengesetzten Anlage auf Risse, falschen Sitz etc. statt. Insbesondere ist auf den korrekten Anschluss der Druckleitungen und Thermoelemente zu achten.

1.8.6 (B) Montage der Strahlwäschers

Vor der eigentlichen Montage des Strahlwäschers ist das Verbindungsrohr mit den Anschlüssen der Druck- und Temperaturaufnehmer an den zweiten Zyklon anzuflanschen. Der Strahlwäscher wird nun von unten nach oben zusammengebaut. Zunächst wird der zweiteilige Sammler für Pyrolyseöl und Quenchflüssigkeit und anschließend der Wäscher inklusive der Düsen-, Blind- und Gaseintrittsflansche selbst montiert. Der Druckaufnehmerstutzen wird mit dem Druckaufnehmerrohr verbunden, das Temperaturaufnehmertauchrohr wird eingesteckt und fest verschraubt. Ein Thermoelement wird eingesteckt und mit der entsprechenden Zuleitung verbunden.

Anschließend werden alle Leitungsrohre und Schläuche für die Quench- und Kühlflüssigkeit zwischen Pumpe, Wäscher, Wärmetauscher und Reservoir verbunden. Die Leitungen und Schläuche vom Wärmetauscher bis zum Wäscherkopf werden isoliert. Das Quenchflüssigkeitsreservoir wird an die Überlaufleitung des Sammlers angeschlossen und mit der Druckausgleichsleitung zu den Elektrofiltern verbunden. In die verbleibende Öffnung des Reservoirs wird nach dem Befüllen das Saugrohr eingesteckt. Alle drei Gummistopfen am Reservoir werden vor Inbetriebnahme des Wäschers mit je zwei Zugfedern gesichert!

Ist der Wäscher soweit montiert, wird über das Saugrohr der Strahlwäscher mit Quenchflüssigkeit befüllt, der Kugelhahn in der Saugleitung ist dabei offen. Zunächst wird die Stromzufuhr der Quencherpumpe am Schaltschrank der Anlage eingeschaltet, dann wird der große Hebelschalter der Pumpe von Schaltzustand 0 (stromlos) auf den Schaltzustand 1

(stromführend) umgelegt und damit die Pumpe in Betrieb genommen. Die Excenterschneckenpumpe ist mit halber Leistung (Bei laufender Pumpe mit dem Handrad einregeln!) in Betrieb zu nehmen (Eigene Betriebsanleitung beachten!). Der Kugelhahn in der Leitung vom Sammler zum Reservoir ist dabei offen zu halten, die Kugelhähne unter dem Sammler (Ablasshahn und Hahn in der Steigrohrleitung) sind geschlossen. Der Wäscher wird bis zu einem Füllstand von 50-70 vol% aufgefüllt. Nach Befüllen des Wäschers ist der Saugleitungshahn zu schließen und umgehend der große Hebelschalter der Pumpe wieder von Schaltzustand 1 (stromführend) auf den Schaltzustand 0 (stromlos) umzulegen und damit die Pumpe wieder außer Betrieb zu nehmen.

Tabelle 3: Schaltzustände zum Befüllen des Wäschers

Armatur	Schaltzustand:
$K_{Saugleitung}$	auf
$K_{Reservoirzuleitung}$	auf
$K_{Steigrohrzuleitung}$	zu
$K_{Ablasshahn}$	zu
Pumpengetrieberad	Regeln

Danach wird der Strahlwäscher durch den flexiblen Metallschlauch mit dem Anschlussrohr nach den Zyklonen verbunden. (Kupferpaste an den Quetschverschraubungen nicht vergessen!). Der Metallschlauch erhält nun noch ein elektrisches Heizband, das mit einem Strombegrenzungsregler neben dem Schaltschrank verbunden wird. Der Druck- und Temperaturaufnehmer des Gaseintrittsflansches wird angeschlossen und abschließend wird die gesamte Leitungsführung vom zweiten Zyklon bis zum Gaseintritt des Wäschers gut isoliert.

1.8.7 (B) Montage der Abscheidevorrichtungen aus Glas

Auf den Strahlwäscher folgen genormte QVF Glasteile. Bei diesem Aufbau folgen auf den Strahlwäscher zwei Elektrofilter. Zwischen dem Strahlwäscher und dem ersten Elektrofilter wird ein PTFE-Faltenbalg DN 100 gesetzt. Zwischen den beiden Elektrofiltern wird ein Ansatzstück DN 50 für die Druck- und Temperaturmessstellen gesetzt. Hinter den zweiten Elektrofilter wird ein Intensivkühler DN 50 montiert. Dieser wird bei Versuchen mit hoher Gastemperatur (>30°C) in den Elektrofiltern benötigt, um den Kompressor vor Restkondensaten im Gasstrom zu schützen. Der Aufbau der großen Abscheideaggregate hat von unten nach oben zu erfolgen. Auf den spannungsfreien Aufbau ist unbedingt zu achten!

Sind Strahlwäscher und Elektrofilter montiert und ausgerichtet, so können die Hähne und Auffangkolben angebracht werden. Schließlich werden die Anschlüsse der Druck- und Temperaturaufnehmer verbunden und die Verbindungsschläuche zu den Kryostaten angeschlossen. Ein Kryostat wird für den Intensivkühler, der andere für den Strahlwäscher benötigt.

Anschließend werden die Kappen der Elektrofilter montiert und die Ausrichtung der Sprühelektroden überprüft. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Abstand zwischen Sprühelektrode und Mantelelektrode axial symmetrisch ist. Sollten Zweifel am Zustand der Elektrodendrähte bestehen, so sind diese vor Inbetriebnahme der Anlage gegen neue Drähte auszutauschen.

Zum Schluss werden die Steckanschlüsse für die Hochspannungsnetzteile auf die Elektrofilterkappen gesteckt, (Steckanschlüsse der Nummer 1 an Elektrofilter 1, Steckanschlüsse der Nummer 2 an Elektrofilter 2!). Auf festen Sitz der Kabel und sicheren Anschluss der Erdung ist zu achten! Schließlich werden noch die Rohrverbindungen zur Gasregelung (Gasuhren und Verdichter) montiert. Abschließend findet eine optische Kontrolle der zusammengesetzten Anlage auf Risse, falschen Sitz etc. statt. Insbesondere ist auf den korrekten Anschluss der Druckleitungen und Thermoelemente zu achten.

1.9 Versuche mit der LWS-Holz

Im folgenden Abschnitt sind alle zur Versuchsdurchführung notwendigen Schritte zusammengestellt. Dabei wird vom Grundzustand der Anlage ausgegangen, d.h. alle Anlagenteile sind montiert, alle Hähne und Ventile sind geschlossen, die Stromversorgung ist angeschlossen. Betriebswerte der Anlage sind am Ende der Betriebsanleitung aus einem Beispielversuch angegeben.

1.9.1 Versuchsvorbereitung

Nachdem alle Abscheidungseinheiten montiert sind kann mit der Inbetriebnahme begonnen werden. Zunächst wird die Inertgasversorgung (in der Regel Stickstoff) auf ausreichenden Flaschendruck kontrolliert. Dann ist eine Druckprobe für die komplette Anlage notwendig. Folgende Reihenfolge der Arbeitsschritte ist einzuhalten:

- Sämtliche Verbindungskabel zu den benötigten Aggregaten sind einzustecken.

- Hauptschalter am Schaltschrank einschalten.
- Funktionsfähigkeit der Datenerfassung für Druck und Temperatur am Computer ist zu überprüfen.
- Magnetventil mit Schalter am Schaltschrank schließen.
- Kühlwasser der Eintragsschnecke anstellen.
- Eintragsschnecke mit Schalter am Schaltschrank einschalten und anschließend an der Regeleinheit starten.
- Kugelhähne *K3, K4, K8* und Nadelventile *NV1, NV2, NV5, NV6, NV7, NV8* ganz öffnen.
- Die Kugelhähne *K1, K2, K5, K6, K7,* und *K9* sowie Nadelventile *NV3, NV4* und *NV9* bleiben geschlossen.
- Anlage über *NV3* mit Inertgas langsam auf 150-200 mbar aufdrücken, dabei internen Druckausgleich abwarten.

Tabelle 4: Schaltzustände der Armaturen beim Drucktest

Armatur	Schaltzustand
K1	zu
K2	zu
K3	auf
K4	auf
K5	zu
K6	zu
K7	auf
K8	auf
K9	zu
NV1	auf
NV2	auf
NV3	Regeln
NV4	zu
NV5	auf
NV6	auf
NV7	auf
NV8	auf
NV9	zu
bei Wäscherbetrieb:	
$K_{Reservoirzuleitung}$	auf
$K_{Steigrohrzuleitung}$	zu
$K_{Ablasshahn}$	zu

Nun wird der Druckverlust über die Zeit bestimmt. Dieser darf 20 mbar in 30 Minuten nicht überschreiten, da sonst von größeren Undichtigkeiten in der Anlage ausgegangen werden muss. Durch Abspritzen der Flansche und Verbindungen mit Seifenwasser oder Lecksuchflüssigkeit (Vorsicht! Elektrische Anschlüsse!) können etwaige Undichtigkeiten lokalisiert werden.

Ist die gesamte Anlage dicht, so ist als nächstes die in der Anlage befindliche Luft durch Inertisieren mit Stickstoff zu entfernen. Vor dem Inertisieren der Anlage wird, falls noch nicht erfolgt, das gewogene Eintragsgut über K9 in das Silo gefüllt. Hierfür ist folgende Reihenfolge der Arbeitsschritte einzuhalten:

- Kugelhahn *K1, K5* und *NV4* öffnen.
- Stickstoffstrom durch die Anlage über Nadelventil *NV3* einregeln.
- Eintragssystemspülung über *NV5* (*ROTA 3*) einregeln.

- Überlauftopf durch Regeln von *NV6* über *ROTA 2* spülen.
- Ventil *NV9* am Silokopf für ca. 15 Minuten öffnen, vorher Volumenstrom über *NV5* (*ROTA 3*) vergrößern.
- Für ca. 5 Minuten *K2* öffnen und für diese Zeit *K1* schließen, um diesen Teil der Leitungen zu spülen.
- Insgesamt mindestens 1,5 m^3 Inertgas zur Fackel spülen (anhand der Überschussgasuhr kontrollieren).

Tabelle 5: Schaltzustände der Armaturen beim Spülvorgang

Armatur:	Schaltzustand:
K1	zu (zeitweilig auf)
K2	zu (zeitweilig auf)
K3	auf
K4	auf
K5	zu
K6	zu
K7	auf
K8	auf
K9	zu
NV1	auf
NV2	auf
NV3	Regeln
NV4	zu
NV5	auf
NV6	Regeln
NV7	auf
NV8	auf
NV9	zu (zeitweilig auf)
bei Wäscherbetrieb:	
$K_{Reservoirzuleitung}$	auf
$K_{Steigrohrzuleitung}$	zu
$K_{Ablasshahn}$	zu

Nach dem Spülvorgang wird zuerst das Nadelventil *NV3* geschlossen (Inertgasversorgung). Dann wird der Kugelhahn *K1* sowie die Nadelventile *NV* und *NV2* wieder geschlossen. Außerdem wird die Druckgasflasche am Hauptventil geschlossen.

Abschließend werden alle Zusatzapparate wie z.B.: Spannungsversorgung, Computer, Kryostat, Online Gaschromatograph usw. auf ihre Funktionsfähigkeit hin überprüft.

1.9.2 Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt sind die notwendigen Schritte zum An- und Abfahren eines Versuches zusammengestellt. Dabei wird von der Standardsituation, d. h. dem Betrieb mit Pyrolysegas als Wirbelmedium, ausgegangen (Kreisgasbetrieb). Der Betrieb der Anlage mit Wasserdampf- oder Inertgas ist in eigenen Abschnitten später beschrieben.

1.9.3 Anfahrprozedur

Als erstes wird der Hauptschalter am Schaltschrank eingeschaltet und der Computer zur Druck- und Temperaturdatenerfassung sowie der Computer zu Datenerfassung der Micro-GC Daten in Betrieb genommen. Die Inertgasversorgung wird am Hauptventil der Flasche geöffnet.

Dann wird die Schneckenkühlung über den Wasserhahn vor Ort in Betrieb genommen. Falls der Stahlkühler mit Wasser gekühlt werden soll, so wird der entsprechende Wasserhahn vor Ort ebenfalls geöffnet. Beide Kühlwasserströme sollen anhand der roten Laufkontrollrädchen in den Schlauchleitungen kontrolliert werden. Als nächstes wird die Fackel gezündet. Dazu wird die Propanzufuhr zur Pilotflamme geöffnet und der Bunsenbrenner neben der Fackelspitze gezündet.

Die Anlage wird nun, wie bei der Druckprüfung in einem früheren Kapitel dieser Betriebsanleitung beschrieben, inertisiert. Das Magnetventil wird geschlossen und die Eintragschnecke gestartet. Hierfür ist folgende Reihenfolge der Arbeitsschritte einzuhalten:
(Siehe auch Schaltzustände Tabelle 4)

- Kugelhahn *K1, K5* und *NV4* öffnen.
- Stickstoffstrom durch die Anlage über Nadelventil *NV3* einregeln.
- Eintragssystemspülung über *NV5* (*ROTA 3*) einregeln.
- Überlauftopf durch Regeln von *NV6* über *ROTA 2* spülen.
- Ventil *NV9* am Silokopf für ca. 15 Minuten öffnen, vorher Volumenstrom über *NV5* (*ROTA 3*) vergrößern.
- Für ca. 5 Minuten *K2* öffnen und für diese Zeit *K1* schließen, um diesen Teil der Leitungen zu spülen.
- Insgesamt mindestens 1,5 m^3 Inertgas zur Fackel spülen (anhand der Überschussgasuhr kontrollieren).

Nach der Inertisierung werden die Kugelhähne und Nadelventile für die Wirbelgasversorgung (Kreisgas) geöffnet. Folgende Reihenfolge der Arbeitsschritte ist einzuhalten:

- Kugelhähne *K1, K3, K4, K5* und *K8* und Nadelventile *NV1, NV2, NV5, NV6, NV7, NV8* bleiben offen.
- Kugelhähne *K2, K6, K7, K9* und Nadelventile *NV3, NV4* und *NV9* sind bzw. werden geschlossen.
- Starten des Verdichters durch Einschalten des Schalters am Schaltschrank

Nach dem Starten des Verdichters wird mit Nadelventil *NV1* und *NV2* über Rotameter *ROTA 1* ein Wirbelgasstrom eingestellt. Dieser kann während der Aufheizphase, bis der Stahlteil des Reaktors auf Betriebstemperatur erwärmt ist, geringer als bei Eintragsbeginn gewählt werden. Gleichzeitig zum Wirbelgasstrom wird der Spülgasstrom (Pyrolysegas oder Stickstoff) für die Schnecke mit Nadelventil *NV5* über *ROTA 3* und der Spülgasstrom (Pyrolysegas oder Stickstoff) für die Überlauftonne mit *NV6* über *ROTA 2* eingeregelt.

Nun kann der Strahlwäscher in Betrieb genommen werden. Hierfür wird der große Hebelschalter der Pumpe von Schaltzustand 0 (stromlos) auf den Schaltzustand 1 (stromführend) umgelegt und damit die Pumpe in Betrieb genommen. Die Excenterschneckenpumpe ist von halber Leistung (Bei laufender Pumpe mit dem Handrad einregeln!) auf Volllast einzuregeln (Eigene Betriebsanleitung beachten!). Der Kugelhahn in der Leitung vom Sammler zum Reservoir und der Hahn in der Steigrohrleitung ist dabei offen zu halten. Der Ablasskugelhahn unter dem Sammler und der Hahn in der Saugleitung sind geschlossen.

Tabelle 6: Schaltzustände bei Betrieb des Wäschers

Armatur	Schaltzustand:
$K_{Saugleitung}$	zu
$K_{Reservoirzuleitung}$	auf
$K_{Steigrohrzuleitung}$	auf
$K_{Ablasshahn}$	zu
Pumpengetrieberad	Regeln

Tabelle 7: Schaltzustände der Armaturen bei Versuchen mit Kreisgasbetrieb

Armatur	Schaltzustand:
K1	auf
K2	zu
K3	auf
K4	auf
K5	auf
K6	zu
K7	zu
K8	auf
K9	zu
NV1	Regeln
NV2	Regeln
NV3	zu
NV4	zu
NV5	Regeln
NV6	Regeln
NV7	auf
NV8	auf
NV9	zu

Anschließend werden die Heizsysteme (Vorwärmer, Reaktorheizung, Heizdrähte) in Betrieb genommen (Schalter am Schaltschrank). Die gewünschten Temperaturen sind an den Reglern (am Schaltschrank) einzustellen. Vorwärmer 1 ist in der Regel auf 300 - 350°C eingestellt, um ein Verkoken des Vorwärmers und der Zuleitungen durch Spaltprozesse der Pyrolyse-Gase zu vermeiden.

Nun kann der Kryostat eingeschaltet und die Spannung am Hochspannungsnetzteil der Elektrofilter eingeregelt werden. Meist lässt sich noch nicht die gewünschte Spannung

einstellen; dies ist erst möglich, wenn der Eintrag läuft und Pyrolyse-Gase den Elektrofilter passieren.

1.9.4 Versuchsbetrieb

Vor Eintragsbeginn werden alle Anzeigenwerte (insbesondere die Gasuhrenstände) notiert und die Online-Gasanalytik (Chrompack-Micro-GC) mit Hilfe der Kalibrier-Gasmischung (Messer-Griesheim) kalibriert. Hat der Reaktor die gewünschte Temperatur erreicht, werden alle Apparate noch einmal einer Kontrolle unterzogen. Dann kann mit dem Eintrag begonnen werden. Dazu werden zunächst die gekennzeichneten Schalter der Vibrationsrinne und des Magnetvibrators am Schaltschrank und danach die Schalter an den Regeleinheiten vor Ort eingeschaltet. Über die Regler vor Ort kann nun der Eduktfluss (Eintrag pro Zeit) in den Reaktor eingestellt werden.

Die bei der Pyrolyse entstehenden kondensierbaren Pyrolyseprodukte werden in den entsprechenden Kühlern (bzw. im Strahlwäscher) abgeschieden. Die Überdruckbegrenzung der Anlage, bei offener Überschussgasleitung erfolgt automatisch über den Vordruck des Rückschlagventils (ca. 20 mbar). Die Kühlleistung und der Betrieb der Kühler (bzw. des Strahlwäschers) sind zu kontrollieren. Um mögliche Verstopfungen von Leitungen oder Aggregaten rechtzeitig zu bemerken, ist der Druckverlauf regelmäßig am Computer zu überwachen. Spannung und Strom der Elektrofilter sind so nachzuregeln, dass am Ausgangs der Elektrofilter kein Aerosol-Nebel mehr sichtbar ist.

Der Strahlwäscher fasst ca. 5l Pyrolyse-Öl (zusätzlich zur Quenchflüssigkeit) und muss daher von Zeit zu Zeit geleert werden. Hierfür wird der Kugelhahn in der Leitung vom Sammler zum Reservoir offen gehalten. Der Hahn in der Steigrohrleitung ist geschlossen. Der Kugelhahn in der Saugleitung wird geöffnet um den Füllstand im Wäscher durch das Reservoir an Quenchflüssigkeit aufzufüllen, welcher durch das Ablassen von Pyrolyseöl zwangsläufig erniedrigt wird. Der Ablasskugelhahn wird nun vorsichtig geöffnet und Pyrolyseöl abgelassen. Nach dem Ablassen des Pyrolyse-Öls wird wieder in den normalen Betriebszustand (weiter oben beschrieben) zurückgeschaltet.

Tabelle 8: Schaltzustände bei Entleeren des Wäschers (kurzzeitig)

Armatur	Schaltzustand:
$K_{Saugleitung}$	auf
$K_{Reservoirzuleitung}$	auf
$K_{Steigrohrzuleitung}$	zu
$K_{Ablasshahn}$	auf
Pumpengetrieberad	Regeln

Die Pyrolyse-Gase werden hinter den Kühlern (bzw. dem Strahlwäscher) und Elektrofiltern mittels eines Online Mikro-Gaschromatographen mit WLD auf die Gase: Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxid, Methan, Ethan, und Ethen untersucht. Zusätzlich werden alle 10 - 15 Minuten Gasproben genommen, die durch einem Gaschromatographen mit FID auf Kohlenwasserstoffe hin untersucht werden. Während des Versuches werden die wichtigsten Prozessdaten (Druck und Temperatur) per Online Datenerfassung aufgenommen. Langsame Parameterveränderungen können durch die Kontrolle der Trendbilder für Druck- und Temperaturverläufe wahrgenommen werden.

Während des Betriebes kommt es zu einer Längendehnung des Reaktors. Dabei kann sich der Anstellwinkel der Eintragsschnecke verstellen. Um dem entgegen zu wirken, ist der Kettenantrieb der Eintragsschnecke mit einem Kettenspanner versehen. Es sollte ständig darauf geachtet werden, dass die Eintragsschnecke ohne Kratz- und Schleifgeräusche läuft.

1.9.5 Betrieb mit Inertgas

Für den Betrieb mit Inertgas als Wirbelgas wird im Prinzip vorgegangen wie imvorigen Kapitel dieser Betriebsanleitung beschrieben. Folgende Veränderungen sind notwendig:

- Kugelhähne *K1* und *K3* werden geschlossen, Kugelhahn *K2* wird geöffnet.
- Wirbelgasstrom mit Nadelventil *NV3* über Rotameter *ROTA 1* einregeln und den Anlagendruck mit dem Verdichter und über die Nadelventil *NV1* und *NV2* einstellen.
- Der Spülstrom über das Eintragssystem wird über *K7* eingespeist (*K8* geschlossen) und über *NV5* geregelt.
- Der Spülstrom über die Überlauftonne wird ebenfalls über *K7* eingespeist (*K8* geschlossen) und über *NV6* geregelt.

Tabelle 9: Schaltzustände der Armaturen bei Versuchen mit Inertgasbetrieb:

Armatur	Schaltzustand:
K1	zu
K2	auf
K3	zu
K4	auf
K5	auf
K6	zu
K7	auf
K8	zu
K9	zu
NV1	Regeln
NV2	Regeln
NV3	Regeln
NV4	zu
NV5	Regeln
NV6	Regeln
NV7	auf
NV8	auf
NV9	zu

1.9.6 Betrieb mit Dampf

Der Betrieb mit Dampf ist prinzipiell möglich, jedoch muss dazu die Anlage entsprechend umgerüstet werden. Es muss ein Kugelhahn K_{Dampf} mit Dampfeinspeisung auf einer Seite und einem Anschluss zwischen *NV7* und Vorwärmer 1 auf der anderen Seite eingebaut werden.

Für den Betrieb mit Dampf als Wirbelgas wird zuerst wie oben beschrieben im Kreisgasbetrieb aufgeheizt. Dann wird auf Dampfbetrieb umgestellt. Folgende Reihenfolge der Arbeitsschritte ist einzuhalten:

- Verdichter abschalten.
- Kugelhähne *K1, K2, K3, K8* und Nadelventile *NV1, NV2, NV3* werden geschlossen.
- Kugelhahn *K7* und Nadelventil *NV7* werden geöffnet.
- Über Nadelventil *NV5* wird ein Inertgasstrom für die Schnecke, über Nadelventil *NV6* ein Inertgasstrom für die Überlauftonne eingestellt und *K1* geöffnet.
- Durch Öffnen von K_{Dampf} wird Dampf eingeleitet.

Tabelle 10: Schaltzustände der Armaturen beim Dampfversuch

Armatur	Schaltzustand:
K1	zu
K2	zu
K3	zu
K4	auf
K5	auf
K6	zu
K7	auf
K8	zu
K9	zu
K_{Dampf}	auf
NV1	zu
NV2	zu
NV3	zu
NV4	zu
NV5	Regeln
NV6	Regeln
NV7	auf
NV8	auf
NV9	zu

Sollte der Anlagendruck im Glasteil durch sehr große Volumen an produziertem Pyrolysegas ansteigen und nicht allein über *K1* ableitbar sein, so kann der Anlagendruck auch mit dem Verdichter geregelt werden. Dazu wird *K2* geöffnet, *K1* geschlossen, der Verdichter in Betrieb genommen und über *NV1* und *NV2* die Verdichterleistung und damit der Anlagendruck geregelt.

1.9.7 Abfahrprozedur

Zum Beenden des Versuches wird zuerst der Eintrag gestoppt. Dazu werden die Vibrationsrinne und der Magnetvibrator ausgeschaltet, sowie die Gasuhrenstände und die Zeit notiert. Die Reaktortemperatur wird noch so lange gehalten, bis keine größeren Mengen an Produktgas (erkennbar an Nebeln im Glasteil der Anlage) mehr entstehen. Jetzt werden nochmals die Gasuhrenstände und die Zeit notiert (Endwerte des Versuches). Schließlich werden die Reaktorheizung, die Vorwärmer sowie die Heizdrähte abgeschaltet.

Beim Abkühlen des Systems verringert sich das Gasvolumen in der Anlage, so dass von Zeit zu Zeit Inertgas (über *NV3*) zugespeist werden muss, um Unterdruck zu vermeiden.

Bei Betrieb des Strahlwäschers ist dieser abzuschalten, bevor der Verdichter außer Betrieb genommen wird, um ein Volllaufen des zweiten Zyklons mit dem Quenchmedium zu vermeiden.

Ist die Reaktortemperatur auf 250 °C gefallen, so kann der Verdichter abgeschaltet werden. Danach kann auch die Eintragschnecke gestoppt werden. Anschließend wird die Spannungsversorgung der Elektrofilter abgeschaltet. Auch der Kryostat kann nun außer Betrieb genommen werden.

Zum Schluss wird die Kühlung vom Schneckenmantel und den Stahlkühlern abgestellt und die Fackel durch Schließen der Pilotgasversorgung (Propangas) gelöscht.

Hat der Reaktor nahezu Raumtemperatur erreicht, wird das Magnetventil durch Abschalten am Schaltschrank geöffnet. Dann wird der Hauptschalter der Stromversorgung am Schaltkasten abgeschaltet, sowie sämtliche Stromversorgungsstecker gezogen. Schließlich werden alle Kugelhähne und Ventile geschlossen. Auch das Hauptventil der Inertgasflasche wird geschlossen.

Jetzt können die Produkte geborgen, mit der Demontage von Anlageteilen und den Reinigungs- und Wartungsarbeiten begonnen werden.

1.10 Demontage und Reinigung der Anlage

Dieser Abschnitt beschreibt die notwendigen Demontage- und Reinigungsarbeiten für die LWS Holz.

Die Demontage der Anlage erfolgt in umgekehrter Reihenfolge der Montage. Zunächst werden alle Zusatzaggregate entfernt. Alle flüssigen Produkte (Kolben) werden geborgen. Danach kann die Isolierung der beheizten Anlagenteile entfernt werden. Diese wird in einem geschlossenem Behälter gelagert (Vorsicht! lungengängige Fasern!). Der Abbau der Anlagenteile erfolgt schrittweise.

1.10.1 (A) Reinigungsarbeiten

Der Glasteil der Anlage wird gereinigt, indem ein zweiter Kryostat mit einem geeigneten Lösungsmitteln (i. d. Regel Ethanol) gefüllt und wie folgt angeschlossen wird:

- Oberen Flanschdeckel von Kühler 1 entfernen und den Ausgangsschlauch des Kryostaten ca. 15 cm tief in Kühler 1 einschieben und festdrücken.
- Den Eingangsschlauch des Kryostaten am Auslasshahn des Intensivkühlers anschließen.
- Falls sehr viel Kohle in der Anlage geblieben ist, so ist eine Sedimentationsfall zwischen den Auslasshahn und den Kryostaten zu schalten.
- Kryostaten in Betrieb nehmen.

Das Lösungsmittel wird nach dem Spülvorgang redestilliert und der Destillationsrückstand für die Massenbilanz ausgewogen. Die Stahlteile werden mit passenden Bürsten von anhaftenden Kohleschichten gereinigt, auch hier ist der Rückstand zu wiegen. Dichtungsreste werden mit einer Ziehklinge oder mit einem scharfen Spachtel (nie mit Schraubendrehern oder ähnlichem!) entfernt. Für besonders verkokte Kleinteile (z.B. Zyklon) kann ein Ausbrennen im Muffelofen nötig sein. Der Reaktorinhalt (graphitierter Wirbelsand) wird nach Entfernen des Reaktordeckels mit einem Staubsauger (Auffangbehälter des Staubsaugers vorher reinigen und wiegen!) geborgen.

Bei eventuellen Resten an Eintragsgut im Silo erfolgt das Entleeren über die Vibrationsrinne in ein Vorratsgefäß, das an die Vibrationsrinne mit einem Schlauch angeschlossen wird.

Soll zusätzlich die Eintragschnecke demontiert werden, so ist zunächst die Antriebskette abzunehmen. Dann wird der Flansch am Reaktor geöffnet und die Schnecke samt Lager (vorsichtig!) aus dem Rohr gezogen und gegebenenfalls gereinigt. Ist die Schnecke verklemmt, so kann sie mit einem Holzstück (am Flansch ansetzen) vorsichtig aus dem Mantel getrieben werden.

1.10.2 (B) Reinigungsarbeiten

Der Glasteil der Anlage wird gereinigt, indem ein zweiter Kryostat mit einem geeigneten Lösungsmittel (i. d. Regel Ethanol) gefüllt und wie folgt angeschlossen wird:

- Sprühelektrode von Elektrofilter 1 entfernen und den Ausgangsschlauch des Kryostaten ca. 30 cm tief in Elektrofilter 1 einschieben.
- Den Eingangsschlauch des Kryostaten am Ablasshahn des Wäschers anschließen.
- Kryostaten in Betrieb nehmen.
- Nach dem Spülvorgang den Kryostaten wieder außer Betrieb nehmen.
- Sprühelektrode von Elektrofilter 2 entfernen und den Ausgangsschlauch des Kryostaten ca. 30 cm tief in Elektrofilter 2 einschieben.
- Den Eingangsschlauch des Kryostaten am Ablasshahn des Elektrofilters 2 anschließen.
- Kryostaten in Betrieb nehmen.

Der Wäscher selbst wird nach vollständigem Entleeren über den Ablasshahn am Sammler (Ablassschraube am T-Stück der Steigleitung im Sammler nicht vergessen!) mit einem geeigneten Lösungsmittel (i. d. Regel Ethanol) gereinigt. Er wird wie weiter oben in dieser Betriebsanleitung beschrieben befüllt und betrieben, nun jedoch mit dem gewählten Lösungsmittel.. Es ist jedoch darauf zu achten, dass bei der Reinigung der Eingang des Wäschers, die Schneidringverschraubung, an die der flexible Metallschlauch angeschlossen wird, mit einem Gummistopfen verschlossen wird. Das Quenchflüssigkeitsreservoir wird demontiert und ebenfalls mit Lösemitteln gespült.

Das Lösungsmittel wird nach dem Spülvorgang redestilliert und der Destillationsrückstand für die Massenbilanz ausgewogen. Die Stahlteile werden mit passenden Bürsten von anhaftenden Kohleschichten gereinigt, auch hier ist der Rückstand zu wiegen. Dichtungsreste werden mit einer Ziehklinge oder mit einem scharfen Spachtel (nie mit Schraubendrehern oder ähnlichem!) entfernt. Für besonders verkokte Kleinteile (z.B. Zyklon) kann ein Ausbrennen im Muffelofen nötig sein. Der Reaktorinhalt (graphitierter Wirbelsand) wird nach Entfernen des Reaktordeckels mit einem Staubsauger (Auffangbehälter des Staubsaugers vorher reinigen und wiegen!) geborgen.

Bei eventuellen Resten an Eintragsgut im Silo erfolgt das Entleeren über die Vibrationsrinne in ein Vorratsgefäß, das an die Vibrationsrinne mit einem Schlauch angeschlossen wird.

Soll zusätzlich die Eintragschnecke demontiert werden, so ist zunächst die Antriebskette abzunehmen. Dann wird der Flansch am Reaktor geöffnet und die Schnecke samt Lager (vorsichtig!) aus dem Rohr gezogen und gegebenenfalls gereinigt. Ist die Schnecke

verklemmt, so kann sie mit einem Holzstück (am Flansch ansetzen) vorsichtig aus dem Mantel getrieben werden.

1.11 Betriebssicherheit

Während eines Pyrolyseversuches kann es auch bei bester Vorbereitung zu Betriebsstörungen kommen. Am häufigsten kommen Verstopfungen in Anlageteilen vorkommen; diese machen sich durch steigenden Druckverlust über das betroffene Bauteil bemerkbar.

Bei Verstopfung des Intensivkühlers (Eisbildung!) kann meist mit einer Erhöhung der Kühlmitteltemperatur Abhilfe geschaffen werden.

Ist der Querschnitt einer Leitung stark verengt, kann es zu einem Unterdruck auf der Saugseite des Verdichters kommen. Dies wird durch eine Meldung am Computer angezeigt. Dieser Unterdruck muss durch vorsichtiges Öffnen des Verdichter-Bypass-Ventils (*NV2*) abgestellt werden. Dann kann die Ursache der Verstopfung erkundet und beseitigt werden.

Bei Verstopfungen im Stahlkühlerbereich kann die Wasserkühlung kurzzeitig abgestellt werden. Hier muss aber auf die Eintrittstemperatur in die nachfolgenden Intensivkühler geachtet werden.

Sollte die Eintragschnecke blockiert sein, müssen sofort kurzfristig der Eintrag, der Wirbelgasstrom sowie die Heizungen ausgeschaltet werden, bis die Eintragschnecke wieder frei läuft. Bei Festsitzen der Eintragschnecke nie mit einer Zange an der Schneckenwelle drehen! Immer am Motor ansetzen!

Sind die Ursachen von außergewöhnlichen Betriebszuständen nicht sofort zu erkennen, so ist sowohl der Eintrag als auch die Wirbelgas - und Reaktorheizung abzuschalten. Lässt sich der Betrieb dadurch nicht stabilisieren, so muss der Versuch abgebrochen werden! Dies geschieht indem die Kreisgasführung unterbrochen wird, und die Anlage dann mit Inertgas zur Fackel gespült wird.

Bei größeren Leckagen oder unvorhergesehenen Störungen ist sofort der *Not-Aus*-Schalter am Schaltschrank zu betätigen! Dadurch werden alle Aggregate abgeschaltet und der

Anlagendruck über das Magnetventil zur Fackel entlassen. Die Anzeigeinstrumente bleiben in Betrieb.

Dann sollte - falls möglich - das Leck verschlossen werden (mit angelegter Gasmaske!). Danach ist die Anlage mit Inertgas zur Fackel zu spülen.

1.12 Technische Daten

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten technischen Daten der LWS-Holz zusammengefasst. Daran schließt sich eine Liste der Messstelleneingaben für das Datenerfassungssystem an.

Alle hier zusammengestellten Betriebsdaten sind einerseits empirische Versuchsdaten mit Holzpartikeln als Eintragsgut und andererseits anlagespezifische Parameter.

Tabelle 11: Betriebsdaten (entsprechen etwa den Werten von Versuch TP 20)

Parameter	Mittelwert	Einheit	Maximal-oder Sollwert bzw. Bezeichnung
Wirbelsand	6	[kg]	>0.5 mm
Eintragsgut (Holz)	2-3	[mm]	5
Wirbelgas	11,5	[Skt]	*(Rota1)*
Gas zum Silo	3	[Skt.]	*Rota3*
Gas zur Überlauftonne	2	[Skt]	Rota3
Netzgerät Elektrofilter	15	[kV]	25
Kryostateinstellung für K3	-10	[°C]	variabel
Einstellung Eintragschnecke	+ 40	[Skt]	nur positive Werte
Einstellung Silo	4,5	[Skt]	1-10
Einstellung Vibrationsrinne	4,5	[Skt]	1-10
Einstellung Koaxialheizleiter 1	550	[°C]	20-800
Einstellung Koaxialheizleiter 2	550	[°C]	20-800
Einstellung Reaktorheizung	500	[°C]	20-800
Einstellung Vorwärmer 1	370	[°C]	20-500
Einstellung Vorwärmer 2	520	[°C]	20-800
Temperatur nach Vorwärmer1	370	[°C]	300-400
Temperatur nach Vorwärmer2	550	[°C]	300-800
Temp. in der Wirbelschicht Mitte	500	[°C]	-
Temperatur im Freeboard	470	[°C]	-
Temperatur vor Stahlkühler1	550	[°C]	-
Temperatur vor Stahlkühler2	170	[°C]	-
Temperatur vor Elektrofilter1	2	[°C]	-
Temperatur vor Elektrofilter2	20	[°C]	-
Druck vor Verdichter	10	[mbar]	200 (Sicherheitsventil)
Druck am Silokopf	190	[mbar]	-
Druck nach Wirbelschicht	162	[mbar]	200 (Sicherheitsventil)
Druck vor Zyklon1	165	[mbar]	200 (Sicherheitsventil)
Druck vor Zyklon 2	160	[mbar]	200 (Sicherheitsventil)
Druck nach Zyklon2	24	[mbar]	200 (Sicherheitsventil)
Druck vor Wirbelschicht	200	[mbar]	-

1.13 Anlagenwartung

Verschiedene bewegte Anlagenteile wie Verdichter, Motoren, Getriebe, Antriebskette etc. bedürfen der regelmäßigen Wartung. Über ausreichende Schmierintervalle, besondere Störungen etc. muss sich der/die VersuchsleiterIn bei Anlagenübergabe darüber informieren. Insbesondere der Kettenantrieb der Eintragschnecke bedarf ständiger Kontrolle des Schmiermittels.
Alle demontierten Dichtungen, insbesondere die Graphitdichtungen, sind auf ihre Verschleißzustände zu überprüfen und gegebenenfalls auszutauschen.

Alle demontierten Schrauben und Muttern sind auf intakte Gewindegänge zu überprüfen. Bei allen Schrauben an Heißteilen der Anlage ist die verbrannte Kupferpaste abzubürsten und die Gewinde sind wieder dünn mit Kupferpaste einzustreichen.

Alle Heizleiter sind auf Beschädigungen zu überprüfen und, falls nötig, gegen neue zu ersetzen. Dies gilt auch für sämtliche Schläuche und Gummiteile wie z.B.: den Kompensator am Eintragssystem.

1.14 Datenerfassung (A)

Die folgenden Abbildungen und die Tabellen geben die Bezeichnungen und Orte der Messstellen an der LWS-Holz wieder.

Tabelle 12: Datenerfassung, Orte und Bezeichnungen der Messstellen

Temperatur			
Messstelle	Ort der Messstelle	Bezeichnung der Messstelle in der Datenerfassung (ASC-Datei)	Bezeichnung der Messsetelle in der Datenerfassung (MS-Excel-Datei)
Diginst.00	Vorwärmer 1	Schreiben 0	Vorw.1
Diginst.06	Vorwärmer 2	Schreiben 1	*Vorw.2*
Diginst.07	Wirbelschicht Unten	Schreiben 2	*Reaktor1*
Diginst.08	Wirbelschicht Mitte	Schreiben 3	Mitte Wirbelschicht
Diginst.09	Wirbelschicht Oben	Schreiben 4	3
Diginst.10	Freeboard	Schreiben 5	4
Diginst.11	vor Zyklon 1	Schreiben 6	Koax1
Diginst.12	vor Zyklon 2	Schreiben 7	Koax2
Diginst.13	vor Stahlkühler 1	Schreiben 8	K1
Diginst.14	vor Stahlkühler 2	Schreiben 9	K2
Diginst.15	vor Elektrofilter 1	Schreiben 10	E1
Diginst.16	vor Elektrofilter 2	Schreiben 11	E2
Diginst.24	vor Verdichter	Schreiben 12	kompressor
Druck			
Diginst.19	vor Verdichter	Schreiben 0	v. Verd.
Diginst.20	am Silokopf	Schreiben 1	Silo
Diginst.21	vor Elekrofilter 1	Schreiben 2	v. K2
Diginst.22	vor Zyklon 2	Schreiben 3	vor Zykl.2
Diginst.01	vor Elektrofilter 2	Schreiben 4	v. E-Fi
Diginst.02	nach Wirbelschicht	Schreiben 5	n. WS
Diginst.03	vor Zyklon 1	Schreiben 6	v. Zykl.1
Diginst.04	nach Zyklon 2	Schreiben 7	n. Zykl.2
Diginst.05	vor Wirbelschicht	Schreiben 8	v. WS

1.15 Maße für Schrauben und Dichtungen (A)

Tabelle 13: Maße für Schrauben und Dichtungen

Bauteil	Schrauben (V2A)	Dichtungen	
	Maße [mm]	Maße [mm]	Material
Wirbelgasheizung	M16x40	152x115x2 (DN 100)	Graphit-Spießblech
Wirbelboden	M16x70	139x129x2	Graphit-Spießblech
Überlaufrohr	M10x45	50x22x2 (DN15)	Graphit-Spießblech
Überlauftonnendeckel	M8x30	220x195x2	Graphit-Spießblech
Reaktorkopf	M16x60	182x141x2 (DN150)	Graphit-Spießblech
Reaktordeckel	M16x60	152x115x2 (DN100)	Graphit-Spießblech
Reaktorkopfleitung	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
Zyklone	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
	M8x30	75x43x2	Graphit-Spießblech
Zyklontöpfe	M8x45	220x160x2 (DN125)	Graphit-Spießblech
Stahlkühler	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
Schneckenmantel (am Reaktor)	M10x45	90x70x2 (DN50)	Graphit-Spießblech
Schneckenmantel (Mitte)	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
Schnecken-Stopfbuchse	M8x30	10x10	Graphit/Seide/ Teflon/Silikonöl

1.16 Datenerfassung (B)

Die folgenden Abbildungen und die Tabellen geben die Bezeichnungen und Orte der Messstellen an der LWS-Holz wieder.

Tabelle 14: Datenerfassung, Orte und Bezeichnungen der Messstellen

Messstelle	Ort der Messstelle	Bezeichnung der Messstelle in der Datenerfassung (ASC-Datei)	Bezeichnung der Messsetelle in der Datenerfassung (MS-Excel-Datei)
Temperatur			
Diginst.00	Vorwärmer1	Schreiben 0	Vorw.1
Diginst.06	Vorwärmer2	Schreiben 1	*Vorw.2*
Diginst.07	Wirbelschicht Unten	Schreiben 2	*Reaktor1*
Diginst.08	Wirbelschicht Mitte	Schreiben 3	Mitte Wirbelschicht
Diginst.09	Wirbelschicht Oben	Schreiben 4	3
Diginst.10	Freeboard	Schreiben 5	4
Diginst.11	vor Zyklon1	Schreiben 6	Koax1
Diginst.12	vor Zyklon2	Schreiben 7	Koax2
Diginst.13	vor Strahlwäscher (Übergangsrohr)	Schreiben 8	K1
Diginst.14	Wäscherkopf	Schreiben 9	K2
Diginst.15	Sammler	Schreiben 10	E1
Diginst.16	vor Elektrofilter2	Schreiben 11	E2
Diginst.24	vor Verdichter	Schreiben 12	kompressor
Druck			
Diginst.19	vor Verdichter	Schreiben 0	v. Verd.
Diginst.20	am Silokopf	Schreiben 1	Silo
Diginst.21	Wäscherkopf	Schreiben 2	v. K2
Diginst.22	vor Zyklon2	Schreiben 3	vor Zykl.2
Diginst.01	vor Elektrofilter2	Schreiben 4	v. E-Fi
Diginst.02	nach Wirbelschicht	Schreiben 5	n. WS
Diginst.03	vor Zyklon1	Schreiben 6	v. Zykl.1
Diginst.04	vor Strahlwäscher (Übergangsrohr)	Schreiben 7	n. Zykl.2
Diginst.05	vor Wirbelschicht	Schreiben 8	v. WS

1.17 Maße für Schrauben und Dichtungen (B)

Tabelle 15: Maße für Schrauben und Dichtungen

Bauteil	Schrauben (V2A)	Dichtungen	
	Maße [mm]	Maße [mm]	Material
Wirbelgasheizung	M16x40	152x115x2 (DN 100)	Graphit-Spießblech
Wirbelboden	M16x70	139x129x2	Graphit-Spießblech
Überlaufrohr	M10x45	50x22x2 (DN15)	Graphit-Spießblech
Überlauftonnendeckel	M8x30	220x195x2	Graphit-Spießblech
Reaktordeckel	M16x60	182x141x2 (DN150)	Graphit-Spießblech
Reaktorkopfleitung	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
Zyklone	M10x45	63x35x2 (DN25)	
	M8x30	75x43x2	Graphit-Spießblech
Zyklontöpfe	M8x45	220x160x2 (DN125)	Graphit-Spießblech
Strahlwäscherkopf	M16x60	152x115x2 (DN 100)	Graphit-Spießblech
Strahlwäscher (unten)	M16x60	152x115x2 (DN 100)	Graphit-Spießblech
Sammler	M16x60	220x160x2 (DN125)	Graphit-Spießblech
Schneckenmantel (am Reaktor)	M10x45	90x70x2 (DN50)	Graphit-Spießblech
Schneckenmantel (Mitte)	M10x45	63x35x2 (DN25)	Graphit-Spießblech
Schnecken-Stopfbuchse	M8x30	10x10	Graphit/Seide/ Teflon/Silikonöl

1.18 Sicherheitsdaten

Die Sicherheitsdatenblätter der bei der Pyrolyse von Biomasse auftretenden Gefahrstoffe befinden sich weiter unten im Anhang der vorliegenden Dissertation.

2 Technische Zeichnungen

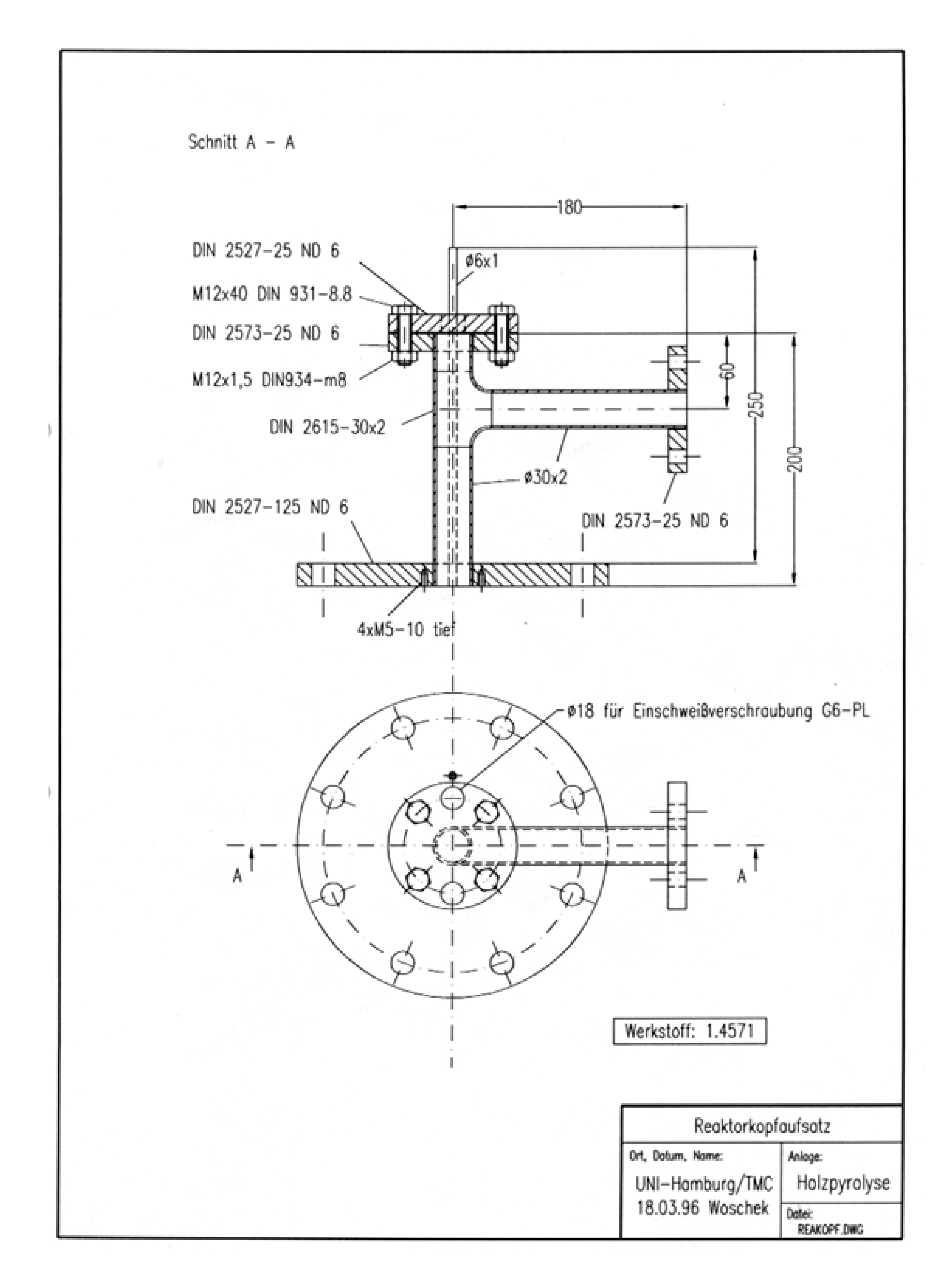


Abbildung 3: Technische Zeichnung des Reaktorkopfes in der ursprünglichen Ausführung

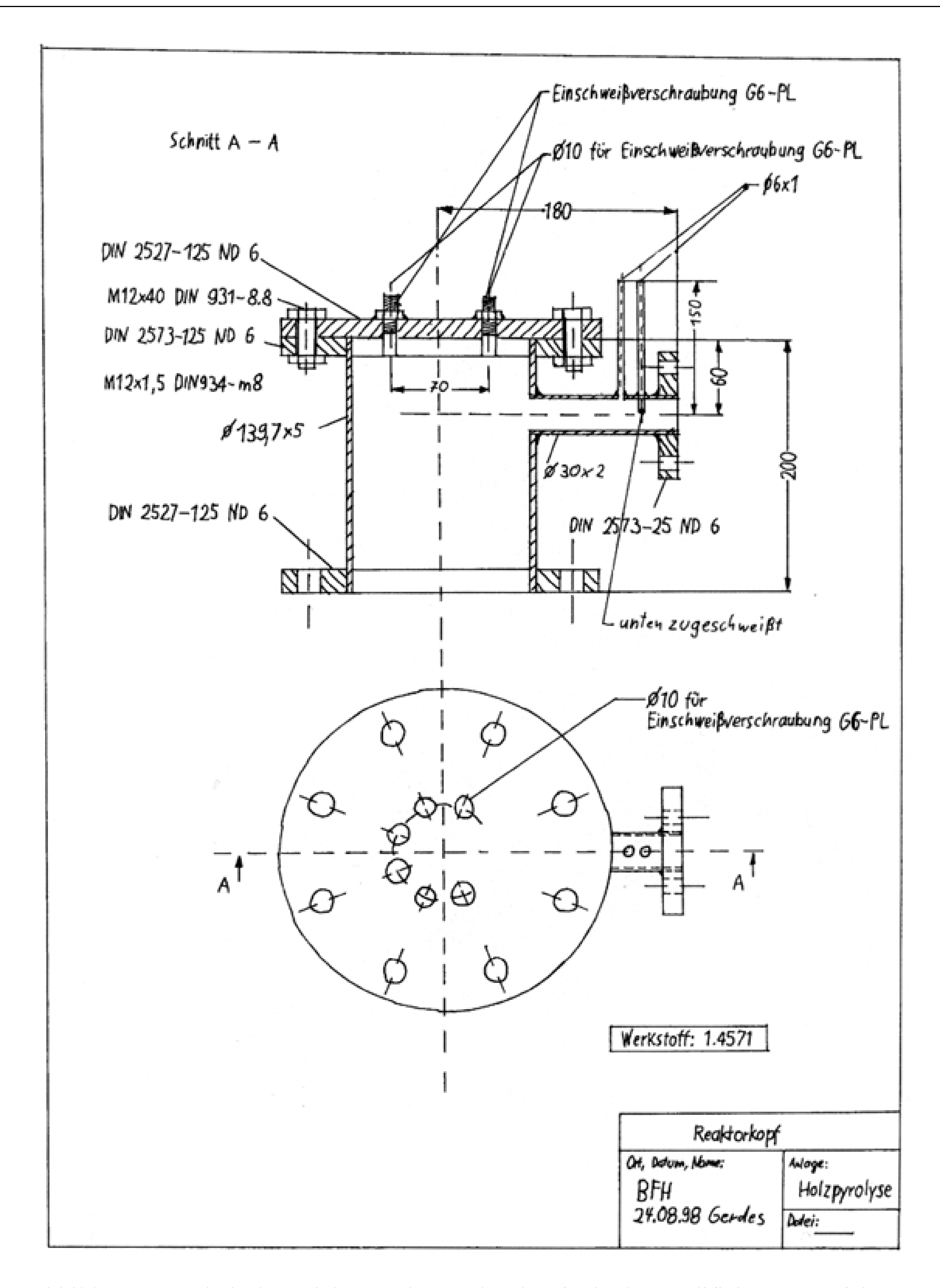


Abbildung 4: Technische Zeichnung des Reaktorkopfes in der modifizierten Ausführung

3 Chromatogramme

3.1 Ölanalytik

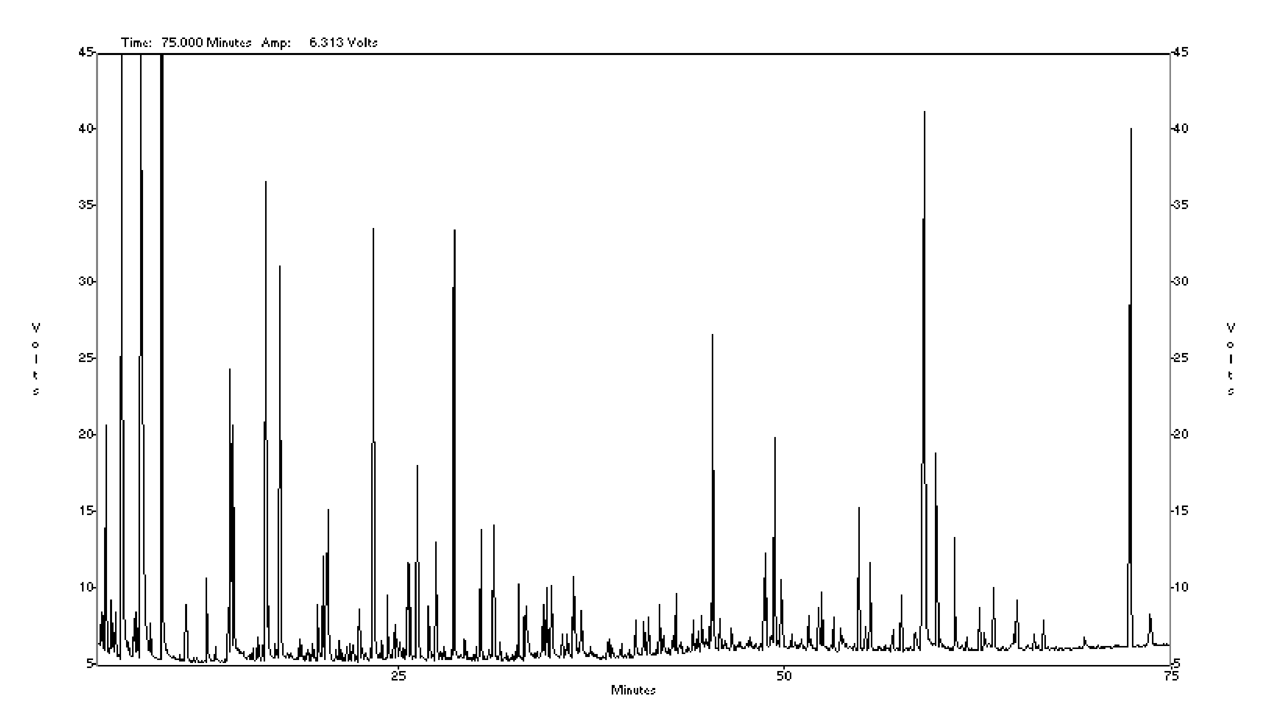


Abbildung 5: Chromatogramm des Pyrolyse-Öls: TP 39, Trennung auf DB 1701 (J&W), 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0.25 µm, Detektor: FID

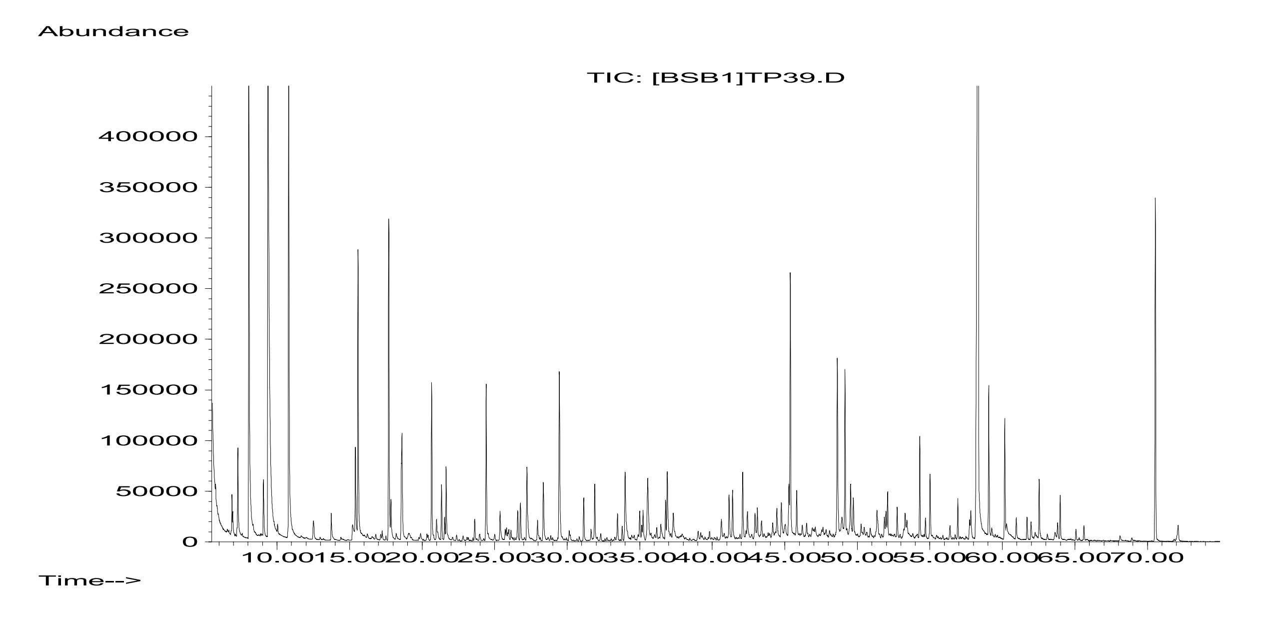


Abbildung 6: Chromatogramm des Pyrolyse-Öls: TP 39, Trennung auf CP Sil 19 CB (Chrompack) 60 m x 0.25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Detektor: MS

3.2 SPE-Chromatogramme

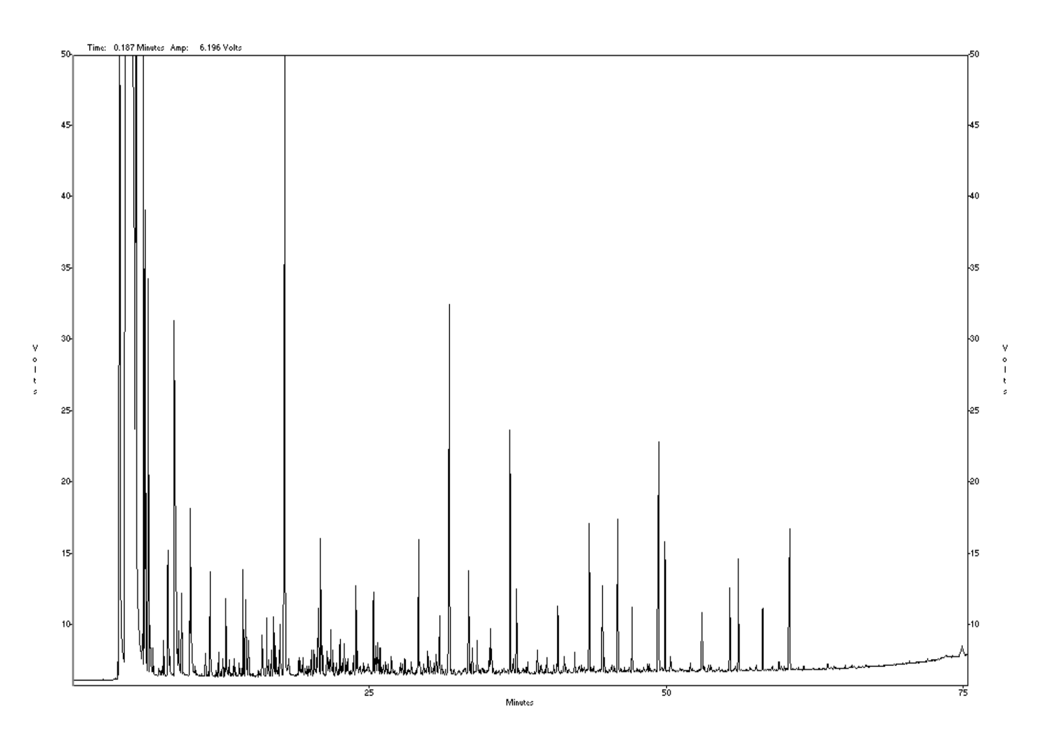


Abbildung 7: SPE-Chromatogramm, Elutionsmittel: Hexan, Trennung auf DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm, Detektor: FID

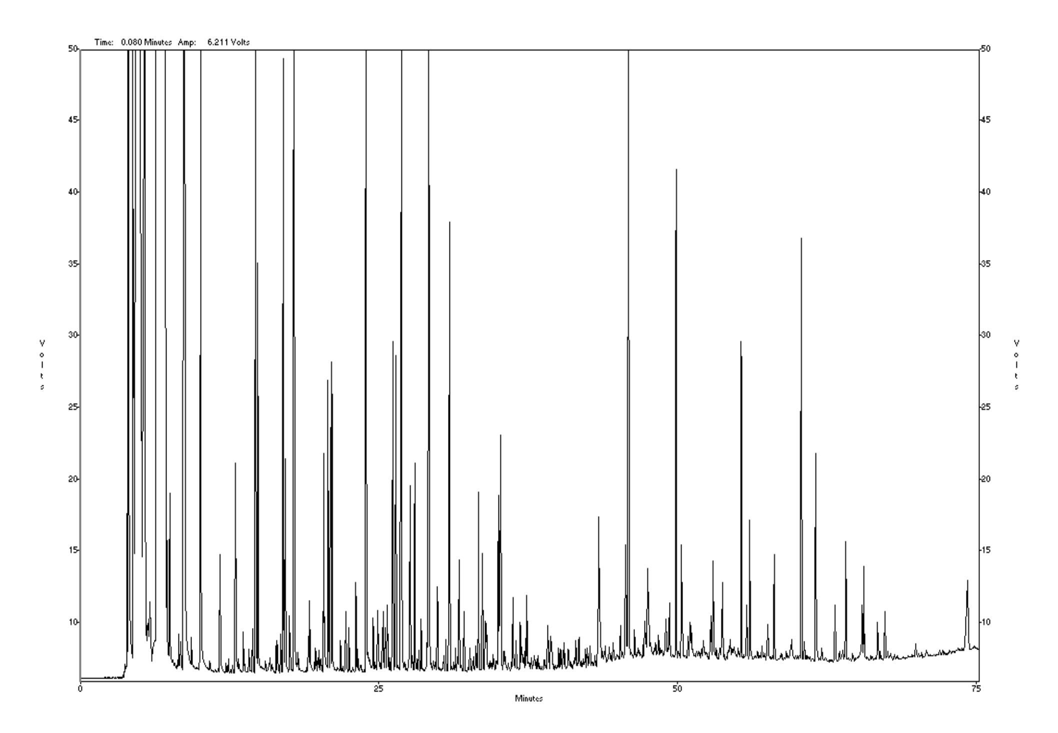


Abbildung 8: SPE-Chromatogramm, Elutionsmittel: 1-Chlorbutan, Trennung auf DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm, Detektor: FID

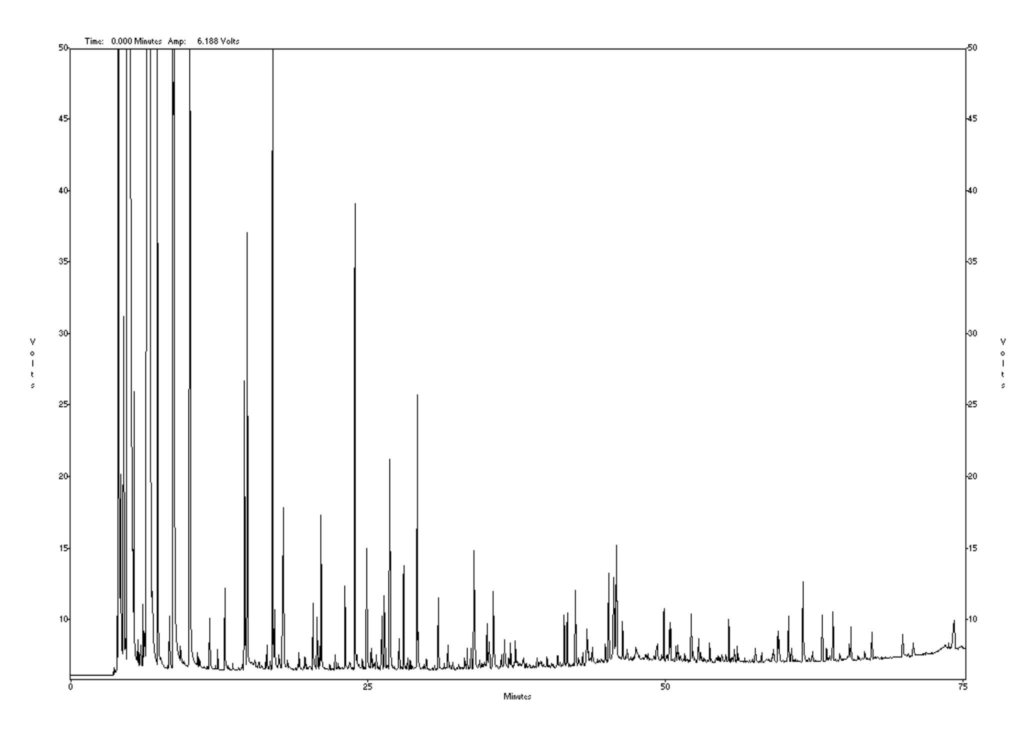


Abbildung 9: SPE-Chromatogramm, Elutionsmittel: Dichlormethan, Trennung auf DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm, Detektor: FID

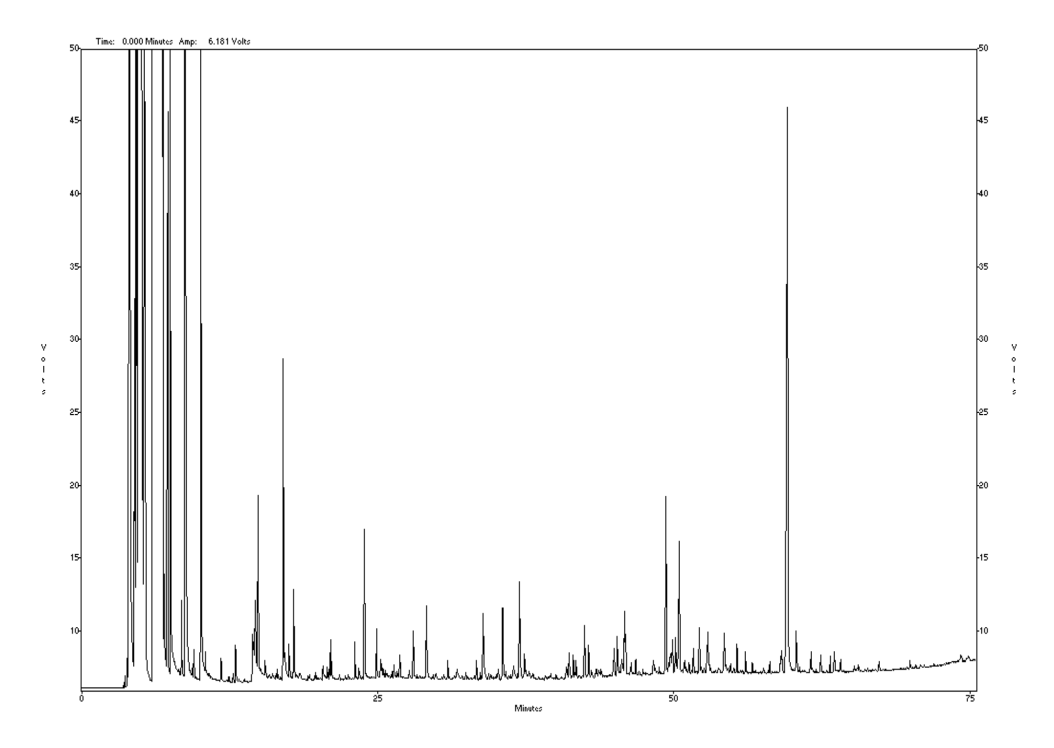


Abbildung 10: SPE-Chromatogramm, Elutionsmittel: Ethylacetat, Trennung auf DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm, Detektor: FID

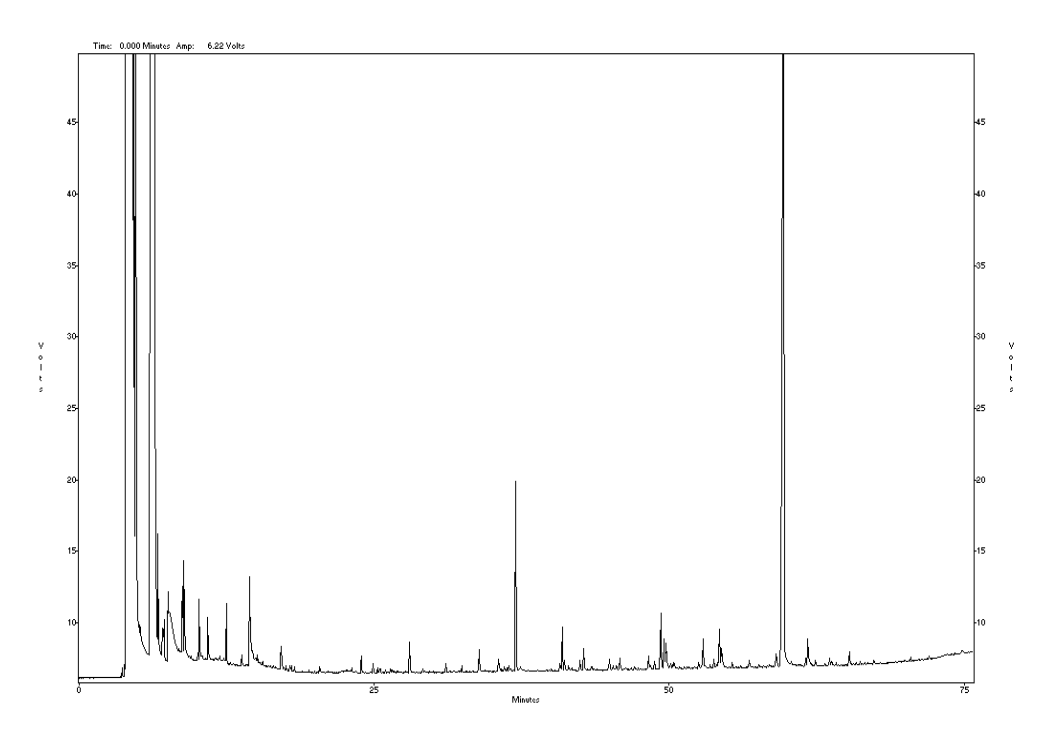


Abbildung 11: SPE-Chromatogramm, Elutionsmittel: Methanol, Trennung auf DB 1701 Länge: 60m, Filmdicke: 0.25µm, Detektor: FID

3.3 Gas-Analytik

Im Folgenden sind Chromatogramme der Analytik der Pyrolyse-Gase gezeigt.

3.3.1 Analytik der niederen Kohlenwasserstoffe sowie der Permanent-Gase

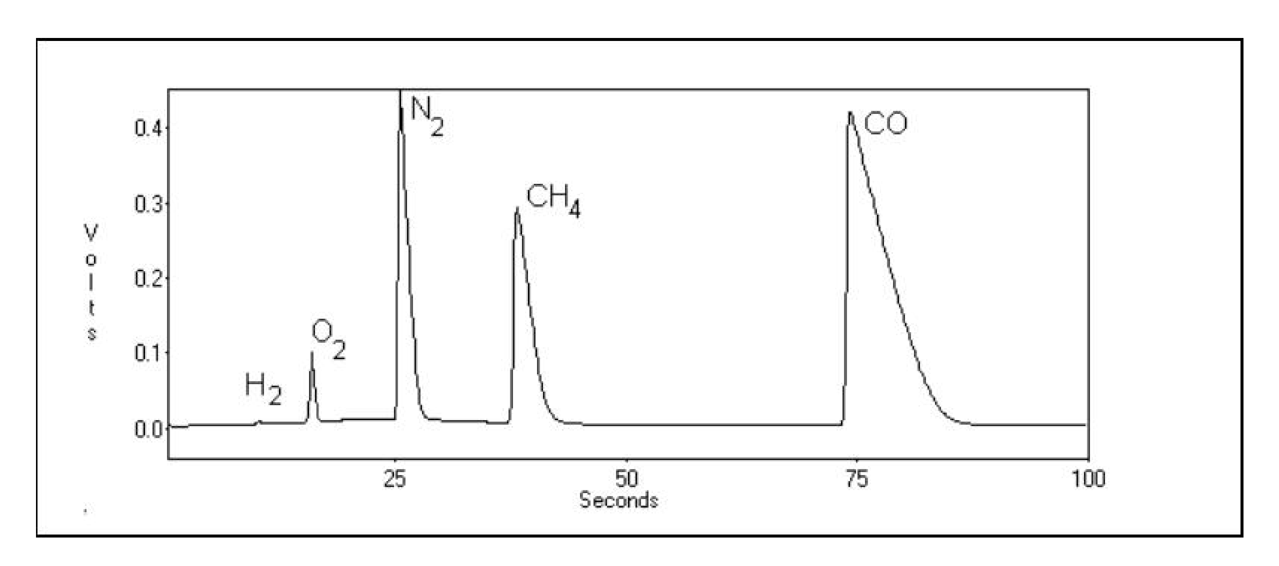


Abbildung 12: Chromatogramm der Kalibriermischung, Trennung von H_2,O_2, N_2, CH_4 und CO auf Molsieb-MSA, 4 m, Detektor: WLD

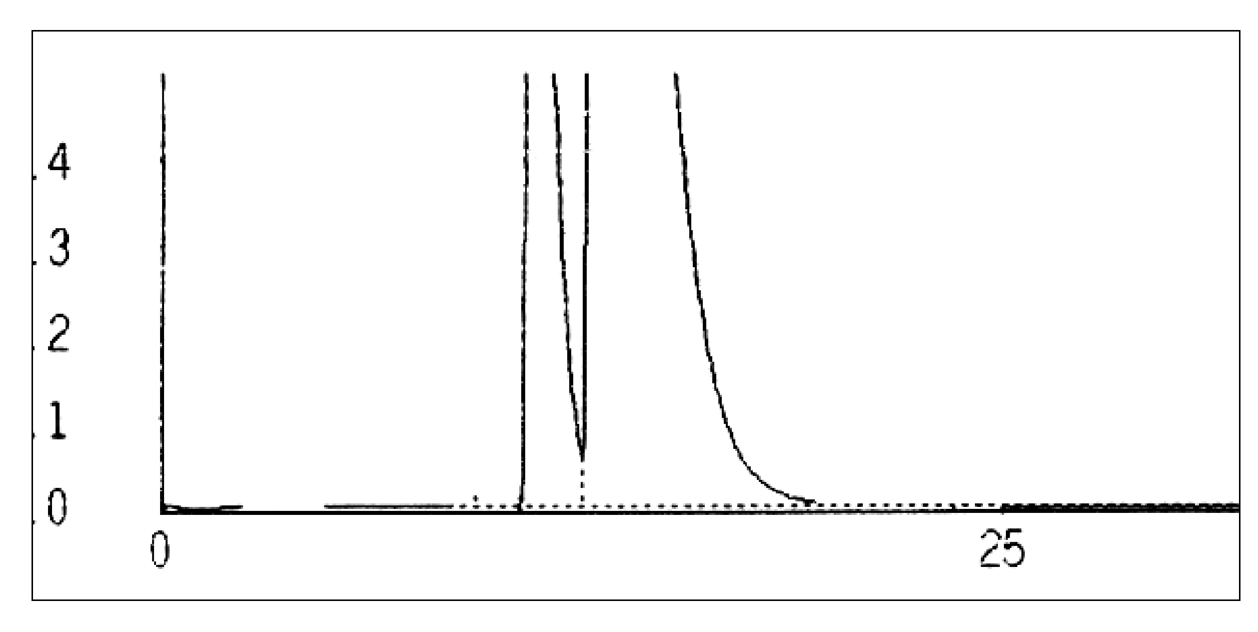


Abbildung 13: Chromatogramm der Luft-Kalibrierung, Trennung von N_2 und O_2 auf Molsieb-MSA, 4 m, x-Achse [s], y-Achse*1/10 [V], Detektor: WLD

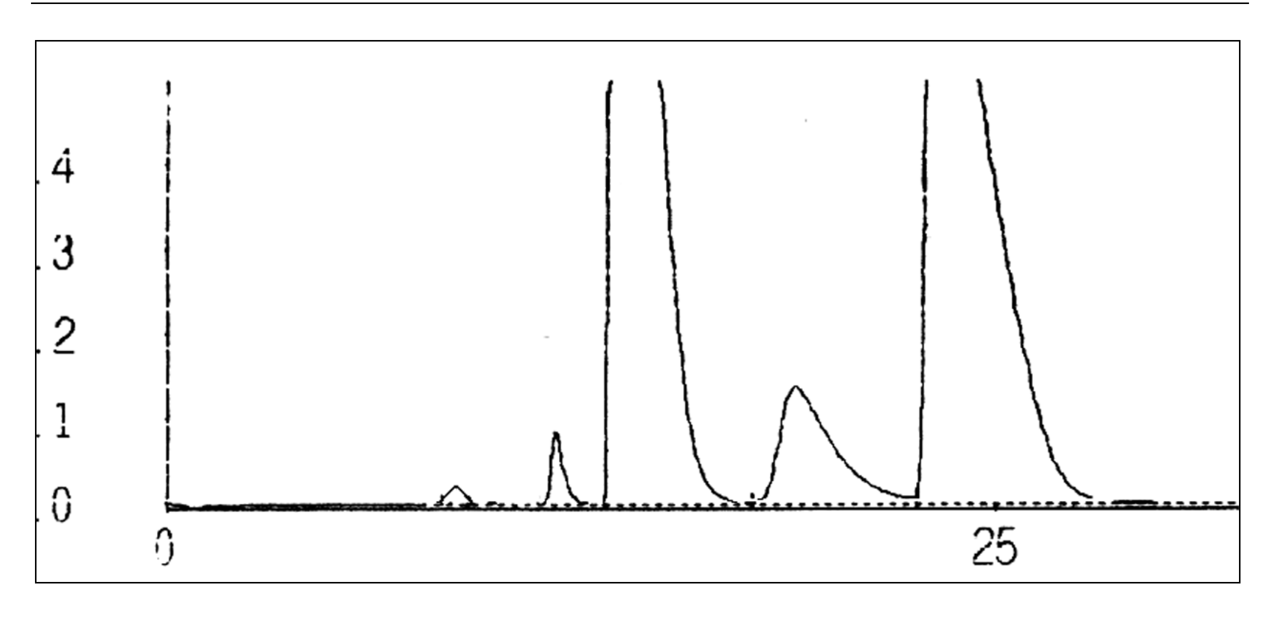


Abbildung 14: Chromatogramm der Pyrolyse-Gase (TP 53), Trennung von H_2,O_2, N_2, CH_4 und CO auf Molsieb-MSA, 4 m, x-Achse [s], y-Achse*1/10 [V], Detektor: WLD

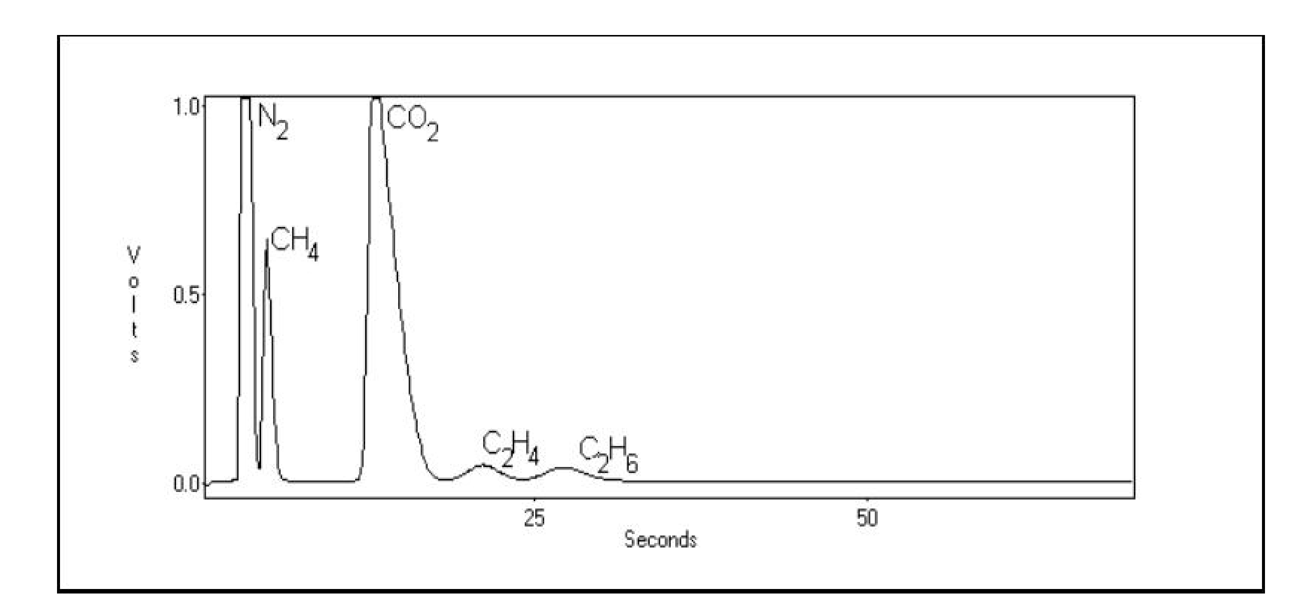


Abbildung 15: Chromatogramm der Kalibriermischung, Trennung von CH_4, CO_2, C_2H_4 und C_2H_6 auf Plot-Säule-HSA, 0,25 m (N_2 und O_2 werden nicht getrennt), Detektor: WLD

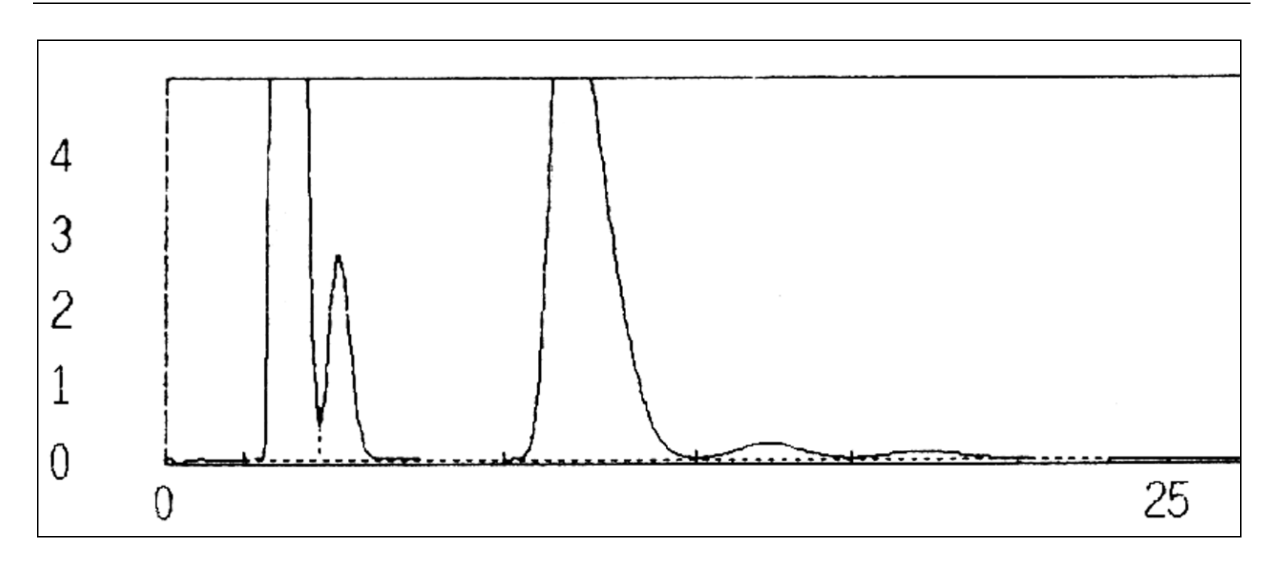


Abbildung 16: Chromatogramm der Pyrolyse-Gase (TP 53), Trennung von CH_4, CO_2, C_2H_4 und C_2H_6 auf Plot-Säule-HSA, 0,25 m, x-Achse [s], y-Achse*1/10 [V], (N_2 und O_2 werden nicht getrennt), Detektor: WLD

3.3.2 Analytik der höheren Kohlenwasserstoffe

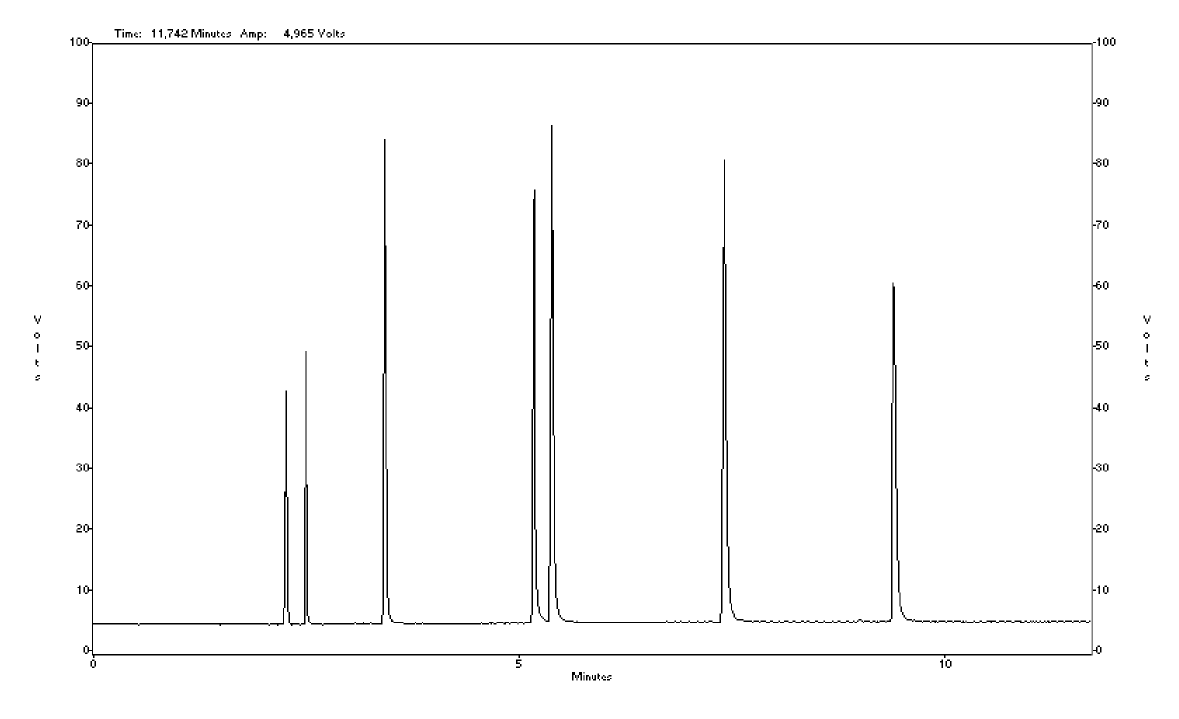


Abbildung 17: Chromatogramm der Kalibriermischung: gesättigte Kohlenwasserstoffe, Trennung von Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, Pentan, Hexan auf PLOT (Al_2O_3+ KCl) 50 m x 0,32 mm, Detektor: FID

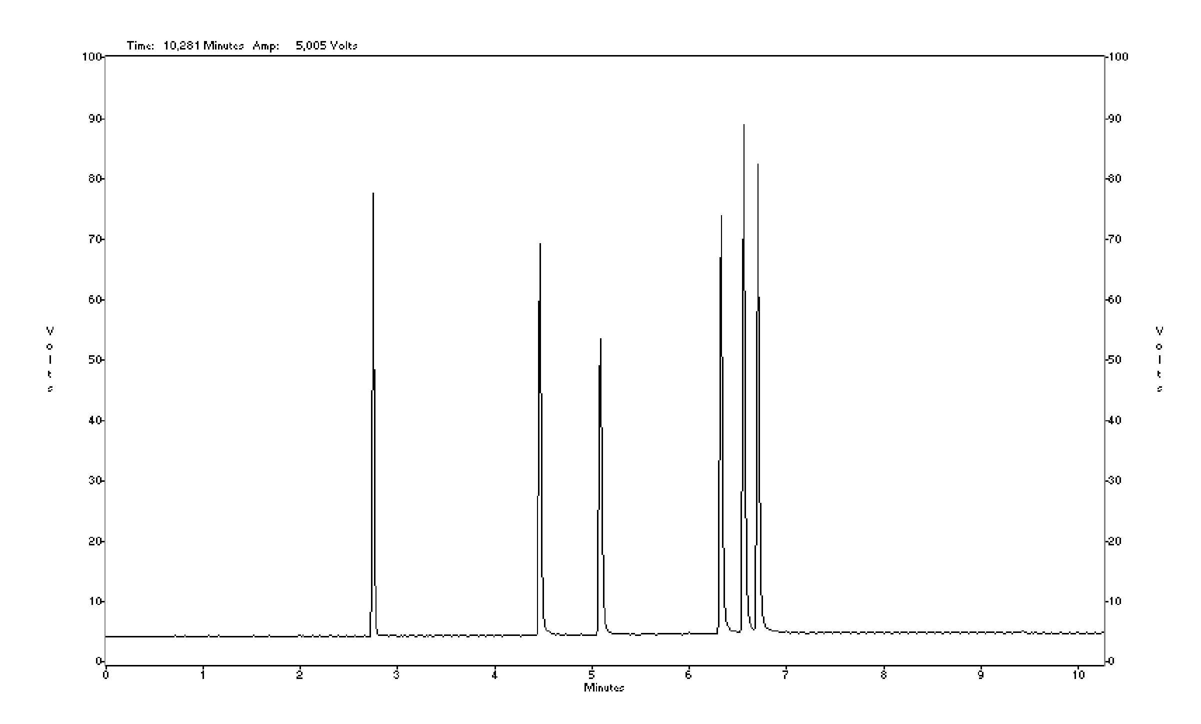


Abbildung 18: Chromatogramm der Kalibriermischung: ungesättigte Kohlenwasserstoffe Trennung von Ethen, Propen, Ethin, trans-, cis- und iso-Buten auf PLOT (Al_2O_3+ KCl) 50 m x 0,32 mm, Detektor: FID

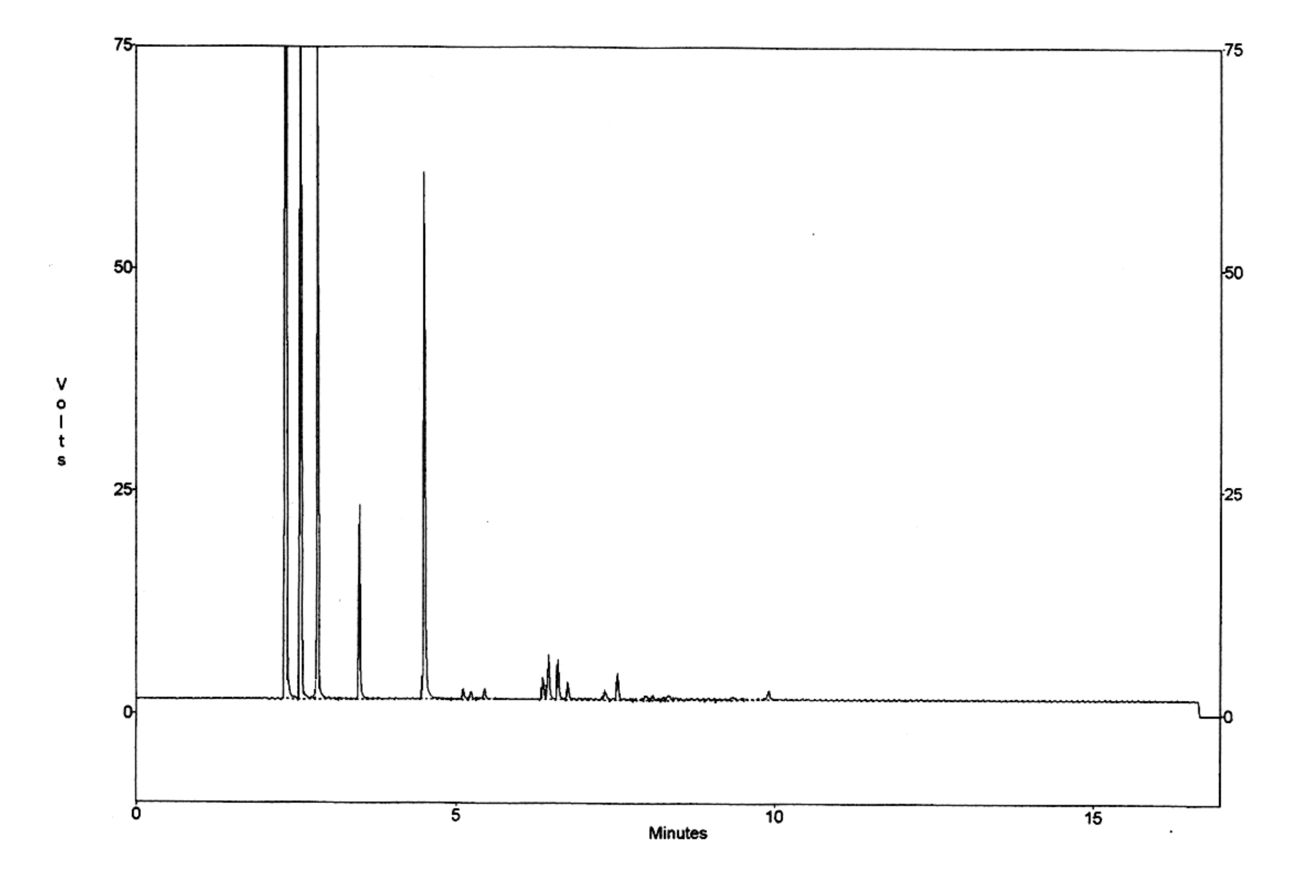


Abbildung 19: Chromatogramm der Pyrolyse-Gase (TP 53), Trennung der höheren Kohlenwasserstoffe auf PLOT (Al_2O_3+ KCl) 50 m x 0,32 mm, Detektor: FID

4 Emissionsmessungen nach den Regelungen der 17. BImSchV

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Emissionsmessungen des Altholz-Pyrolyse Versuches (TP49) tabellarisch dargestellt. Neben den Konzentrationen sind die auf einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.% bezogenen Konzentrationen und die Massenströme in separaten Tabellen aufgeführt. Bei den auf 11% O_2 bezogenen Tabellen ist zu berücksichtigen, dass bei einer genehmigten technischen Anlage eine Umrechnung bei Werten kleiner 11% O_2 (bei Vorhandensein einer Abgasreinigungsanlage) für den jeweiligen Stoff nicht erfolgen würde. Dies wurde hier nicht berücksichtigt, da einerseits keine Abgasreinigung vorhanden war (außer der Verbrennung) und andererseits der Sauerstoffgehalt deutlich niedriger war, als er bei einer technischen Anlage zu erwarten wäre (Hinweis auf nicht ideale Verbrennung).

Die Konzentrationen sind bezogen auf den Normzustand (273 K, 1013 hPa) des trockenen Abgases. Bei Werten mit "<" liegen die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (NWG). Die NWG ist angegeben. Bei der Summenbildung wurde bei den Werten, die unterhalb der NWG liegen, die halbe NWG zur Summenbildung herangezogen

Bei der Berechnung der Massenströme wurde mit den Analysenwerten gerechnet. Die in den Tabellen dargestellten Werte sind auf- bzw. abgerundet, so dass es bei der Berechnung mit den Tabellenwerten zu geringen Abweichungen kommen kann. Die Berechnung des TE-Wertes der PCDD/F erfolgte gemäß EN 1948. Auf den folgenden Seiten sind die einzelnen Ergebnisse tabellarisch dargestellt

In den nachfolgenden Tabellen sind die Probenahmezeiten angegeben. Da für die gesamten Messungen nur ein begrenzter Zeitraum zur Verfügung stand, wurden die Probenahmezeiten teilweise (insbesondere bei den Dioxinen / Furanen) gekürzt. Die Messung der organischen Stoffe als Gesamtkohlenstoff erfolgte mehrfach stichpunktartig (nicht über einen Zeitraum von 30 Minuten), da sich die Anzeige aufgrund der hohen Konzentrationen am Messbereichsende befand.

Tabelle 16: Konzentrationen an Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeloxiden, Staub, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden

Datum		11.05.00
Barometerstand	[hPa]	1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m3/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Konzentration bezogen auf den Normzustand, trocken		
Messzeit		12:08-12:32
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,1
Chlorwasserstoff (HCI)	[mg/m³]	5,8
Fluorwasserstoff (HF)	[mg/m³]	< 0,5
Messzeit		13:05-13:28
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,2
Schwefeloxide (SO_2 + SO_3 als SO_2)	[mg/m³]	19,1
Kohlenmonoxid (CO)	[mg/m³]	> 1000
Gesamtkohlenstoff (C_{ges})	[mg/m³]	> 10000
Stickstoffmonoxid (NO)	[mg/m³]	122,0
Stickstoffdioxid (NO_2)	[mg/m³]	70,0
Stickstoffoxide (NO + NO_2 als NO_2)	[mg/m³]	257,0
Messzeit		12:37-12:56
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	0,7
Gesamtstaub	[mg/m³]	1,9

Tabelle 17: Konzentrationen an Metallen

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[C°]	192
Abgasfeuchte	[kg/m3]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Konzentration bezogen auf den Normzustand, trocken		
Messzeit		11:30-11:58
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	3,4
Cadmium (Cd)	[µg/m³]	0,9
Thallium (TI)	[µg/m³]	< 1
Summe Cd und TI	[µg/m³]	1,4
Quecksilber (Hg)	[µg/m³]	0,4
Antimon (Sb)	[µg/m³]	3,5
Arsen (As)	[µg/m³]	2,3
Blei (Pb)	[µg/m³]	8,1
Chrom (Cr)	[µg/m³]	3,9
Kobalt (Co)	[µg/m³]	0,8
Kupfer (Cu)	[µg/m³]	109,0
Mangan (Mn)	[µg/m³]	115,0
Nickel (Ni)	[µg/m³]	27,0
Vanadium (V)	[µg/m³]	< 2
Zinn (Sn)	[µg/m³]	5,4
Summe Sb bis Sn	[µg/m³]	276,0

Tabelle 18: Konzentrationen an PCDD/PCDF

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m^3]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m^3/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m^3/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m^3/h]	1,2
Konzentration bezogen auf den Normzustand, trocken		
Messzeit		13:37-14:15
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,8
2,3,7,8-Tetra-CDD	[µg/m^3]	0,5
1,2,3,7,8-Penta-CDD	[µg/m^3]	0,5
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	[µg/m^3]	0,5
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	[µg/m^3]	6,2
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	[µg/m^3]	6,5
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	[µg/m^3]	77,0
Octa-CDD	[µg/m^3]	444,0
2,3,7,8-Tetra-CDF	[µg/m^3]	28,0
1,2,3,7,8-Penta-CDF	[µg/m^3]	7,2
2,3,4,7,8-Penta-CDF	[µg/m^3]	6,2
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	[µg/m^3]	12,0
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	[µg/m^3]	7,0
1,2,3,T,8,9-Hexa-CDF	[µg/m^3]	7,3
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	[µg/m^3]	11,0
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	[µg/m^3]	45,0
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	[µg/m^3]	8,8
Octa-CDF	[µg/m^3]	85,0
PCDD/F-TE-Wert (17. BImSchV)	[µg/m^3]	13,0
PCDD/F-TE-Wert (EN 1948)	[µg/m^3]	13,0

Tabelle 19: Konzentrationen an Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeloxiden, Staub, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden, bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Konzentration bezogen a. d. Normzustand, tr. und einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%		
Messzeit		12:08-12:32
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,1
Chlorwasserstoff (HCI)	[mg/m³]	2,9
Fluorwasserstoff (HF)	[mg/m³]	< 0,3
Messzeit		13:05-13:28
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,2
Schwefeloxide (SO_2 + SO_3 als SO_2)	[mg/m³]	9,6
Kohlenmonoxid (CO)	[mg/m³]	> 505
Gesamtkohlenstoff (C_{ges})	[mg/m³]	> 5050
Stickstoffmonoxid (NO)	[mg/m³]	62,0
Stickstoffdioxid (NO_2)	[mg/m³]	35,0
Stickstoffoxide (NO + NO_2 als NO_2)	[mg/m³]	130,0
Messzeit		12:37-12:56
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	0,7
Gesamtstaub	[mg/m³]	0,9

Tabelle 20: Konzentrationen an Metallen, bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m^3]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m^3/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m^3/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m^3/h]	1,2
Konzentration bezogen a. d. Normzustand, tr. und einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%		
Messzeit		11:30-11:58
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	3,4
Cadmium (Cd)	[mg/m^3]	0,5
Thallium (TI)	[mg/m^3]	< 0,6
Summe Cd und TI	[mg/m^3]	1,1
Quecksilber (Hg)	[mg/m^3]	0,2
Antimon (Sb)	[mg/m^3]	2,0
Arsen (As)	[mg/m^3]	1,3
Blei (Pb)	[mg/m^3]	4,6
Chrom (Cr)	[mg/m^3]	2,2
Cobalt (Co)	[mg/m^3]	0,4
Kupfer (Cu)	[mg/m^3]	62,0
Mangan (Mn)	[mg/m^3]	66,0
Nickel (Ni)	[mg/m^3]	15,0
Vanadium (V)	[mg/m^3]	< 1
Zinn (Sn)	[mg/m^3]	3,1
Summe Sb bis Sn	[mg/m^3]	157,0

Tabelle 21: Konzentrationen an PCDD/PCDF, bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Konzentration bezogen a. d. Normzustand, tr. und einen Sauerstoffgehalt von 11 Vol.%		
Messzeit		13:37-14:15
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,8
2,3,7,8-Tetra-CDD	[mg/m³]	0,3
1,2,3,7,8-Penta-CDD	[mg/m³]	0,3
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	[mg/m³]	0,3
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	[mg/m³]	3,4
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	[mg/m³]	3,6
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	[mg/m³]	43,0
Octa-CDD	[mg/m³]	244,0
2,3,7,8-Tetra-CDF	[mg/m³]	15,0
1,2,3,7,8-Penta-CDF	[mg/m³]	3,9
2,3,4,7,8-Penta-CDF	[mg/m³]	3,4
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	[mg/m³]	6,5
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	[mg/m³]	3,8
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	[mg/m³]	4,0
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	[mg/m³]	6,2
1,2,3,4,6,T,8-Hepta-CDF	[mg/m³]	25,0
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	[mg/m³]	4,8
Octa-CDF	[mg/m³]	47,0
PCDD/F-TE-Wert (17. BImSchV)	[mg/m³]	7,2
PCDDIF-TE-Wert (EN 1948)	[mg/m³]	7,3

Tabelle 22: Massenströme an Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeloxiden, Staub, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Massenstrom		
Messzeit		12:08-12:32
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,1
Chlorwasserstoff (HCI)	[g/h]	0,007
Fluorwasserstoff (HF)	[g/h]	< 0,001
Messzeit		13:05-13:28
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	1,2
Schwefeloxide (SO_2 & SO_3 als SO_2)	[g/h]	0,023
Kohlenmonoxid (CO)	[g/h]	> 1,2
Gesamtkohlenstoff ($C_{ges.}$)	[g/h]	> 12
Stickstoffmonoxid (NO)	[g/h]	0,15
Stickstoffdioxid (NO_2)	[g/h]	0,08
Stickstoffoxide (NO & NO_2 als NO_2)	[g/h]	0,31
Messzeit		12:37-12:56
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	0,7
Gesamtstaub	[g/h]	0,002

Tabelle 23: Massenströme an Metallen

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Massenstrom		
Messzeit		11:30-11:58
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	3,4
Cadmium (Cd)	[mg/h]	< 0,01
Thallium (TI)	[mg/h]	< 0,01
Summe Cd und TI	[mg/h]	< 0,01
Quecksilber (Hg)	[mg/h]	< 0,01
Antimon (Sb)	[mg/h]	< 0,01
Arsen (As)	[mg/h]	< 0,01
Blei (Pb)	[mg/h]	0,01
Chrom (Cr)	[mg/h]	< 0,01
Cobalt (Co)	[mg/h]	< 0,01
Kupfer (Cu)	[mg/h]	0,13
Mangan (Mn)	[mg/h]	0,14
Nickel (Ni)	[mg/h]	0,03
Vanadium (V)	[mg/h]	< 0,01
Zinn (Sn)	[mg/h]	0,01
Summe Sb bis Sn	[mg/h]	0,33

Tabelle 24: Massenströme an PCDD/PCDF

Datum		11.05.00
Barometerstand		1016
Abgas-Parameter (Mittelwerte)		
Statischer Druck	[hPa]	1016
Abgastemperatur	[°C]	192
Abgasfeuchte	[kg/m³]	0,1
abs. Abgasfeuchte	[Vol.%]	11,1
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,0
Abgasgeschwindigkeit	[m/s]	1,9
Mittlerer Abgasvolumenstrom bezogen auf den		
Betriebszustand	[m³/h]	2,4
Normzustand, feucht	[m³/h]	1,4
Normzustand, trocken	[m³/h]	1,2
Massenstrom		
Messzeit		13:37-14:15
Sauerstoffgehalt	[Vol.%]	2,8
2,3,7,8-Tetra-CDD	[ng/h]	0,001
1,2,3,7,8-Penta-CDD	[ng/h]	0,001
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	[ng/h]	0,001
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	[ng/h]	0,007
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	[ng/h]	0,008
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	[ng/h]	0,093
Octa-CDD	[ng/h]	0,533
2,3,7,8-Tetra-CDF	[ng/h]	0,033
1,2,3,7,8-Penta-CDF	[ng/h]	0,009
2,3,4,7,8-Penta-CDF	[ng/h]	0,007
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	[ng/h]	0,014
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	[ng/h]	0,008
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	[ng/h]	0,009
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	[ng/h]	0,014
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	[ng/h]	0,054
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	[ng/h]	0,011
Octa-CDF	[ng/h]	0,102
PCDD/F-TE-Wert (17. BImSchV)	[ng/h]	0,016
PCDD/F-TE-Wert (EN 1948)	[ng/h]	0,016

5 Sicherheitsdatenblätter

DIN-Sicherheitsdatenblatt
Safety Data Sheet Basis : DIN 52 900

Firma : VEBA OEL AG · Postfach 45 · 4650 Gelsenkirchen 2
Pawikerstraße 30 / Alexander-von-Humboldt-Straße Telefon (02 09) 366-1 · Telex 824 881 voe
Datum: 10.03.1992 XXX

Handelsname PYROLYSEÖL/HARDWOOD SMOKE TAR 663

1.1 Chemische Charakterisierung: Gemisch aus 4 % Essigsäure, 25 % Phenol (meistens mit Methoxyl substituiert), 30 % Wasser und 41 % nicht gefährlicher Bestandteile

1.2 Form: leichtviskos* 1.3 Farbe: dunkelbraun 1.4 Geruch: qualmiger Geruch

2 **Physikalische und sicherheitstechnische Angaben** Geprüft nach:
2.1 Zustandsänderung
Siede~~XXX~~punkt: ca. 101 °C
°C

2.2 Dichte (°C) 1,13 - 1,20 g/cm³ *
Schüttdichte kg/m³

2.3 Dampfdruck (°C) mbar
(°C) mbar
2.4 Viskosität (20 °C) 42 mm²/s*

2.5 Löslichkeit in Wasser (°C) mischbar m. Wasser g/l (enth. ca. 30 Gew.-% H_2O)*
in (°C) g/l
2.6 pH-Wert (bei g/l H_2O) (°C) 2,5 - 4,0

2.7 Flammpunkt 54 - 56 °C *
2.8 Zündtemperatur °C

2.9 Explosionsgrenzen untere: obere: % Volumenanteile

2.10 Thermische Zersetzung
2.11 Gefährliche Zersetzungsprodukte

2.12 Gefährliche Reaktionen

2.13 Weitere Angaben
Kontakt mit Alkali vermeiden; wirkt korrosiv bei einigen Metallen

3 **Transport**

GGVSee: Klasse Seite
IMDG-Code: Seite
UN-Nr.:
IATA-RAR: Artikel-Nr.
Klasse
GGVE, GGVS: Klasse
Ziffer
RID, ADR: Klasse
Ziffer
ADNR: Klasse
Ziffer
Kategorie

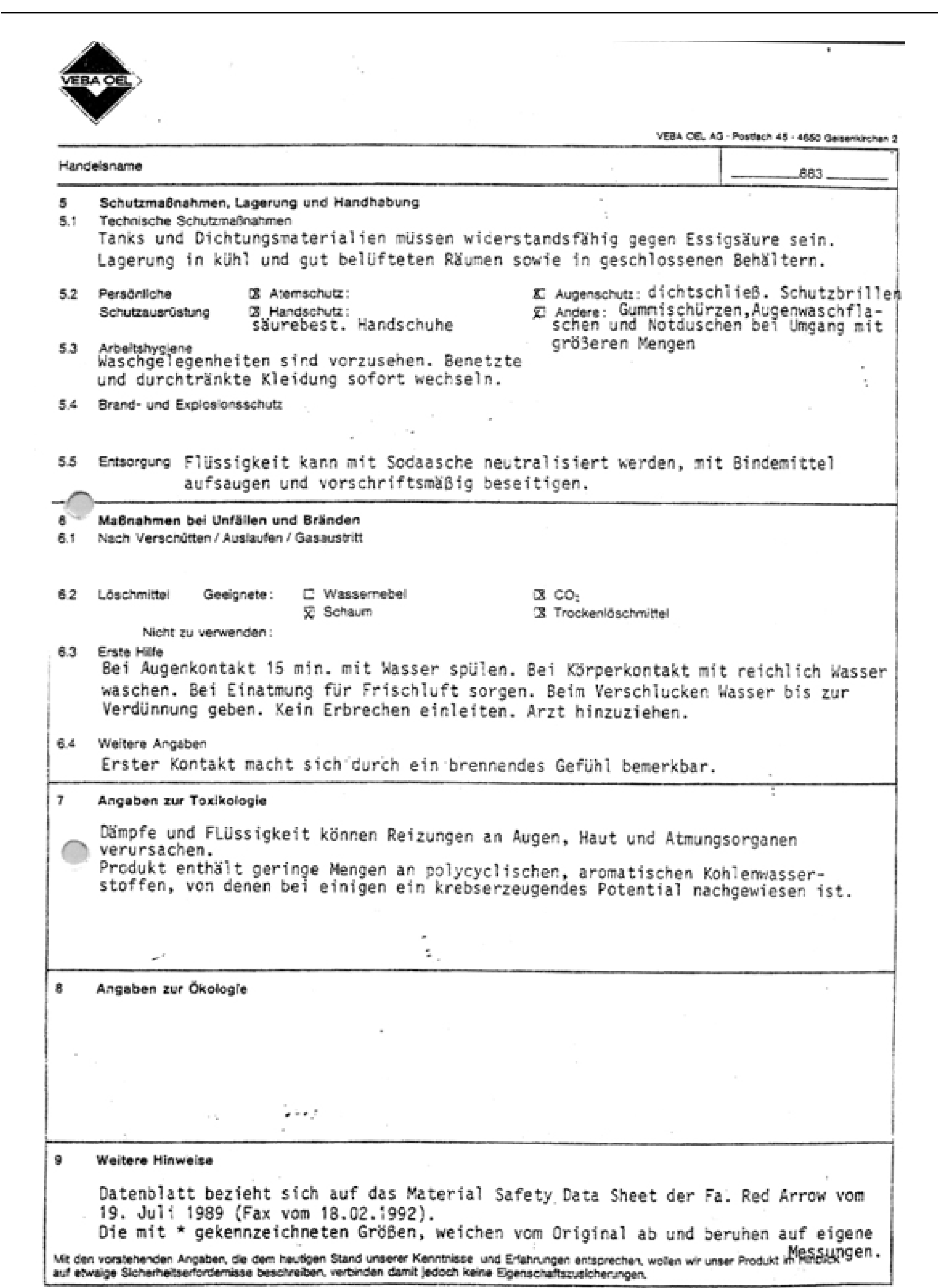
Sonstige Angaben

4 **Vorschriften**
Kennzeichnung und Umgang nach Gef.XXXstoffV XXX 3.Novelle geregelt: ja ☒ nein ☐ gem. Anhang I Nr.11
Nummer der EG-Richtlinie
Gefahrensymbol X_n mindergiftig
R-Sätze 21/22-34-40
S-Sätze 24/25
MAK (BRD/19X91) 10 ppm (ml/m³) 25 mg/m³ Kat. I für Essigsäure
" " 5 19 Kat. I, H für Phenol

TRGS 551 beachten

DIN 52 900 – Die im vollständigen Wortlaut dieser Norm enthaltenen Hinweise zum Ausfüllen dieses Formblattes sind zu beachten.

Abbildung 20: Sicherheitsdatenblatt Pyrolyse-Öl der *Veba Oel*, Seite 1



VEBA OEL

VEBA OEL AG · Postfach 45 · 4650 Gelsenkirchen 2

Handelsname 683

5 Schutzmaßnahmen, Lagerung und Handhabung

5.1 Technische Schutzmaßnahmen
Tanks und Dichtungsmaterialien müssen widerstandsfähig gegen Essigsäure sein. Lagerung in kühl und gut belüfteten Räumen sowie in geschlossenen Behältern.

5.2 Persönliche Schutzausrüstung
☒ Atemschutz:
☒ Handschutz: säurebest. Handschuhe
☒ Augenschutz: dichtschließ. Schutzbrillen
☒ Andere: Gummischürzen, Augenwaschflaschen und Notduschen bei Umgang mit größeren Mengen

5.3 Arbeitshygiene
Waschgelegenheiten sind vorzusehen. Benetzte und durchtränkte Kleidung sofort wechseln.

5.4 Brand- und Explosionsschutz

5.5 Entsorgung Flüssigkeit kann mit Sodaasche neutralisiert werden, mit Bindemittel aufsaugen und vorschriftsmäßig beseitigen.

6 Maßnahmen bei Unfällen und Bränden

6.1 Nach Verschütten / Auslaufen / Gasaustritt

6.2 Löschmittel Geeignete:
☐ Wassernebel
☒ Schaum
☒ CO_2
☒ Trockenlöschmittel

Nicht zu verwenden:

6.3 Erste Hilfe
Bei Augenkontakt 15 min. mit Wasser spülen. Bei Körperkontakt mit reichlich Wasser waschen. Bei Einatmung für Frischluft sorgen. Beim Verschlucken Wasser bis zur Verdünnung geben. Kein Erbrechen einleiten. Arzt hinzuziehen.

6.4 Weitere Angaben
Erster Kontakt macht sich durch ein brennendes Gefühl bemerkbar.

7 Angaben zur Toxikologie

Dämpfe und FLüssigkeit können Reizungen an Augen, Haut und Atmungsorganen verursachen.
Produkt enthält geringe Mengen an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, von denen bei einigen ein krebserzeugendes Potential nachgewiesen ist.

8 Angaben zur Ökologie

9 Weitere Hinweise

Datenblatt bezieht sich auf das Material Safety Data Sheet der Fa. Red Arrow vom 19. Juli 1989 (Fax vom 18.02.1992).
Die mit * gekennzeichneten Größen, weichen vom Original ab und beruhen auf eigene Messungen.

Mit den vorstehenden Angaben, die dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen entsprechen, wollen wir unser Produkt im Hinblick auf etwaige Sicherheitserfordernisse beschreiben, verbinden damit jedoch keine Eigenschaftszusicherungen.

Abbildung 21: Sicherheitsdatenblatt Pyrolyse-Öl der *Veba Oel*, Seite 2

DIN-Sicherheitsdatenblatt

Datum: 001 45/2512 2000/001
(ersetzt Fassung vom)
Blatt 1 von 3

Firma

Handelsname Buchenholzteer, mittelfluessig

1.1 Chemische Charakterisierung
Komplexes Pyrolyseprodukt der Retortenholzverkohlung

1.2 Form: fluessig
1.3 Farbe: dunkelbraun
1.4 Geruch: typisch rauchartig

2 Physikalische und sicherheitstechnische Angaben

2.1 Zustandsaenderung
Schmelz-/Erweichungstemperatur unbekannt °C
Siedetemperatur 98 - 260 °C

2.2 Dichte (20 °C) ca. 1,2 g/cm^3
Schuettdichte n.a. kg/m^3

2.3 Dampfdruck (20 °C) unbekannt mbar

2.4 Viskositaet (20 °C)

2.5 Loeslichkeit in Wasser (20 °C) unloeslich g/l

2.6 pH-Wert (500 g/l H2O) (20 °C) 2,7 - 2,9 (Emulsion)

2.7 Flammpunkt 120 °C
2.8 Zuendtemperatur unbekannt °C

2.9 Explosionsgrenzen untere: unbekannt obere: unbekannt
2.10 Thermische Zersetzung > 100 °C
2.11 Gefaehrliche Zersetzungsprodukte Kohlenmonoxid/Kohlendioxid/Phenol-kresol/organische Zersetzungsprodukte
2.12 Gefaehrliche Reaktionen keine
2.13 Weitere Angaben

3 Transport
Gefahrgut im Sinne der Transportvorschriften: [ ] Ja [X] Nein
GGVE / GGVS / RID / ADR
GGVS Listengut
IMDG UN-NO. PG.
Notmassnahmen EMS MFAG
ICAO UN-NO. PG.

Sonstige Angaben

Abbildung 22: Sicherheitsdatenblatt, Buchenholzteer der Firma *Commentz & Co. GmbH & Co.*, Seite 1

DIN-Sicherheitsdatenblatt *Datum:* 001 45/2512 2000/001

Blatt 2 *von* 3

Handelsname Buchenholzteer, mittelfluessig

4 *Vorschriften*
Kennzeichnung nach Chemikaliengesetz ( ): [ ] *Ja*, [ ] *Nein*
Kennzeichnung nach GefStoffV (01.10.1986): [X] *Ja*, [ ] *Nein*
gemaess Anh.I 2.1 [X], *Anh.I 2.2* [X], *Anh.I 2.4* [ ]
gemaess Anh.I 2.6 [ ], *Anh.II 1.1* [ ], *Anh.VI* [ ]
andere Vorschriften:
Gefahrensymbol(e): Xn
R-Saetze: 21/22
S-Saetze: 2-28-44

MAK-Werte (1987): 5 *ppm*,19 *mg/m³,bez.auf* Phenol
TRK-Werte (19): *ppm*, *mg/m³,bez.auf*

Berufsgenossenschaftliche Weisungen

Sonstige Hinweise:
Unsere bisherigen Analysen ergaben keinen Hinweis auf einen Benzo(a)pyren-Gehalt, der ueber den Grenzen der GefStV (0,005 o/o) bzw. TRgA 126 (0,002 mg/m3) liegt.

5 *Schutzmassnahmen, Lagerung und Handhabung*
5.1 *Technische Schutzmassnahmen*
Gebinde verschossen halten; Objektabsaugung; Zuendquellen fernhalten; ggf. Massnahmen gegen elektrostatische Aufladung
5.2 *Persoenliche Schutzausruestung*
[X] *Atemschutz* [X] *Augenschutz* [X] *Handschutz*
Atemgifte: Flt.-Kennbuchstabe A, Farbe braun
5.3 *Arbeitshygiene*
Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen; Arbeitskleidung getrennt aufbewahren
5.4 *Brand/Explosion*
keine
5.5 *Entsorgung* *Falls Recycling nicht moeglich, Beseitigung nach den jeweils oertlich gueltigen Abfallbeseitigungsgesetzen und Vorschriften (behoerdliche Auskunftspflicht)*

6 *Massnahmen bei Unfaellen und Braenden*
6.1 *Nach Verschuetten und Auslaufen kleinerer Mengen*
Mechanisch mit Adsorptionsmittel auf Basis von Aktivkohle oder Saegespaenen aufnehmen und in geeigneten Behaeltern sammeln.
Gasaustritt n.a.
6.2 *Loeschmittel, geeignet*
[ ] *Wasser*, [X] *Trockenloeschmittel*, [X] *Schaum*, [X] *Wassernebel*
Nicht zu verwenden:
6.3 *Erste Hilfe*
Haut-, Schleimhautkontakt: Gruendlich mit Seife und Wasser abwaschen.
Perorale Aufnahme : Paraffinum subliquidum (3 ml/kg) und Natrium sulfuricum (1 Essl. auf 250 ml Wasser)
Cave: Keine Magenausheberung ohne Intubation.
Vorsorglich Klinikeinweisung.
Inhalation : Frischluft, evtl. Sauerstoffbeatmung.

Abbildung 23: Sicherheitsdatenblatt, Buchenholzteer der Firma *Commentz & Co. GmbH & Co.*, Seite 2

DIN-Sicherheitsdatenblatt

Datum: 001 45/2512 2000/001

Blatt 3 *von* 3

Handelsname	Buchenholzteer, mittelfluessig
6.4 Weitere Angaben	Im Brandfall: Entstehung von Kohlenmonoxid/Kohlendioxid/Gase organischer Natur, deshalb umluftunabhaengiges Atemschutzgeraet.
7 Angaben zur Toxikologie	Mensch: Schaedigende Wirkungen sind bei langjaehrigem Umgang mit dem Produkt bisher nicht bekannt geworden. Tier : Experimentelle Befunde ueber das Produkt liegen nicht vor.
8 Angaben zur Oekologie	Oekotoxikologische Untersuchungen liegen fuer dieses Produkt nicht vor. Buchenholzteer nicht in Kanalisation oder Grundwasser gelangen lassen. WGK 1 (Selbsteinstufung)
9 Weitere Hinweise	

Mit den vorstehenden Angaben, die dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und Erfahrungen entsprechen, wollen wir unser Produkt im Hinblick auf etwaige Sicherheitserfordernisse beschreiben, verbinden damit jedoch keine Eigenschaftszusicherungen und Qualitaetsbeschreibungen.

US0104 / US210

Abbildung 24: Sicherheitsdatenblatt, Buchenholzteer der Firma *Commentz & Co. GmbH & Co.*, Seite 3

EG-SICHERHEITSDATENBLATT nach TRGS 220

Stoff : **Kohlenmonoxid** Seite : 1/2

SDB Nr :019 Version :2.00 Datum : 01.02.1997

Ersetzt SDB vom : 01.05.1995

1 STOFF/ZUBEREITUNGS- UND FIRMENBEZEICHNUNG

Sicherheitsdatenblatt-Nr.	019
Produktname	Kohlenmonoxid
Chemische Formel	CO
Hersteller/Lieferant	MESSER GRIESHEIM GmbH
Telefon	02151/379-0
Telefax	02151/379-115
Straße	Fütingsweg 34
Postleitzahl/Ort	47805 Krefeld
NOTRUF-NUMMER:	02151/398668

2 ZUSAMMENSETZUNG/ANGABEN ZU BESTANDTEILEN

Stoff/Zubereitung	Stoff
CAS-Nr.	630-08-0
EINECS-Nr.	2111283

3 MÖGLICHE GEFAHREN

Gefahrenhinweise
Verdichtetes Gas. Hochentzündlich. Giftig beim Einatmen.
Kann das Kind im Mutterleib schädigen (*).

4 ERSTE-HILFE-MAßNAHMEN

Einatmen
Giftig beim Einatmen. Das Opfer ist unter Benutzung eines umluftunabhängigen Atemgerätes in frische Luft zu bringen. Warm und ruhig halten. Arzt hinzuziehen. Bei Atemstillstand künstliche Beatmung.
Symptome können Schwindelgefühl, Kopfschmerzen, Übelkeit und Verlust der Koordinationsfähigkeit sein (*).

Verschlucken (*)
Verschlucken wird nicht als möglicher Weg der Exposition angesehen.

5 MAßNAHMEN ZUR BRANDBEKÄMPFUNG

Geeignete Löschmittel
Alle bekannten Löschmittel können benutzt werden.

Spezielle Verfahren
Wenn möglich, Gasaustritt stoppen. Behälter entfernen oder mit Wasser aus geschützter Position kühlen. Ausströmendes, brennendes Gas nur löschen, wenn es unbedingt nötig ist. Eine spontane, explosionsartige Wiederentzündung ist möglich. Jedes andere Feuer löschen.

Gefährliche Verbrennungsprodukte
Keine

Spezielle Schutzausrüstung für die Feuerwehr
Umluftunabhängiges Atemgerät benutzen.

6 MAßNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen (*)
Gebiet räumen. Zündquellen beseitigen. Für ausreichende Lüftung sorgen.
Umluftunabhängiges Atemgerät und Chemieschutzanzug benutzen (*).

Umweltschutzmaßnahmen
Versuchen, den Gasaustritt zu stoppen.

Reinigungsmethoden
Den Raum belüften.

7 HANDHABUNG UND LAGERUNG

Handhabung und Lagerung
Ausrüstung zuverlässig erden. Eindringen von Wasser in den Gasbehälter verhindern. Vor dem Einleiten von Gas Ausrüstung luftfrei spülen. Rückströmung in den Gasbehälter verhindern. Nur solche Ausrüstung verwenden, die für dieses Produkt und den vorgesehenen Druck und Temperatur geeignet ist. Im Zweifelsfall den Gaselieferanten konsultieren. Von Zündquellen, einschließlich elektrostatischen Entladungen, fernhalten. Bei der Lagerung von oxidierenden Gasen und anderen brandfördernden Stoffen fernhalten. Bedienungshinweise des Gaselieferanten beachten. Behälter bei weniger als 50°C an einem gut gelüft. Ort lagern.
Druckbehälter (Druckgasflaschen) gegen Umfallen sichern (*).

8 EXPOSITIONSBEGRENZUNG UND PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNGEN

Zulässiger nationaler Expositionswert
Deutschland: MAK-Wert: 30 ppm

Persönliche Schutzmaßnahmen
Angemessene Lüftung sicherstellen. Beim Umgang mit dem Produkt nicht rauchen. Umluftunabhängiges Atemgerät für Notfälle bereithalten.

Persönliche Schutzausrüstung

Atemschutz
ggf. umluftunabhängiges Atemschutzgerät.

Handschutz
Neopren-Handschuhe.

Körperschutz
Beim Umgang mit Gasflaschen/Behältern Sicherheitsschuhe tragen.

9 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Aussehen	Farbloses Gas.
Geruch	Geruchlos. Keine Warnung durch Geruch.
Molare Masse (kg/kmol)	28
Zustand bei 20 °C	verdichtetes Gas
Siedepunkt bei 1,013 bar	-191,5 °C
Schmelzpunkt	-205 °C (Tripelpunkt)
Zündtemperatur	620 °C
Kritische Temperatur	-140,3 °C (*)
Explosionsgrenzen (Vol.% in Luft)	12.5-74 (*)
Dampfdruck bei 20°C	Nicht zutreffend.
Relative Dichte, gasf. (Luft=1)	0,967
Löslichkeit in Wasser (20 °C, 1 bar)	30 mg/l

10 STABILITÄT UND REAKTIVITÄT

Stabilität und Reaktivität
Kann mit Luft ein explosionsfähiges Gemisch bilden. Kann mit brandfördernden Stoffen heftig reagieren.

Abbildung 25: Sicherheitsdatenblatt Kohlendioxid der Firma *Messer Griesheim*, Seite 1

Stoff :
SDB Nr :019

Kohlenmonoxid
Version :2.00

Seite : 2/2
Datum : 01.02.1997
Ersetzt SDB vom : 01.05.1995

Spezielle Risiken
Einwirkung von Feuer kann Bersten / Explodieren des Behälters verursachen.

11 ANGABEN ZUR TOXIKOLOGIE

Allgemeines
Schädigung der roten Blutzellen (haemolytisches Gift).

LC50/1h (ppm) 3760 ppm

12 ANGABEN ZUR ÖKOLOGIE

Allgemeines
Es sind keine schädlichen Wirkungen des Produkts auf die Umwelt bekannt.

Wassergefährdungsklasse (WGK) (*)
WGK 0 - im allgemeinen nicht wassergefährdend.

13 HINWEISE ZUR ENTSORGUNG

Allgemeines
Nicht in die Atmosphäre ablassen. Nicht an Plätzen, an denen die Ansammlung des Gases gefährlich werden könnte, ausströmen lassen. Giftige und ätzende Gase, die bei der Verbrennung entstehen, sind auszuwaschen, bevor das Abgas in die Atmosphäre strömt. Nicht an Plätzen ablassen, wo das Risiko der Bildung eines explosionsfähigen Gas/Luft-Gemisches besteht. Nicht verbrauchtes Gas mit einem geeigneten Brenner mit Flammenrückschlagsicherung verbrennen. Rückfrage beim Gaselieferanten, wenn eine Beratung nötig ist.

14 ANGABE ZUM TRANSPORT

Kennzeichnungsnummer/Bennenung (*)
1016 Kohlenmonoxid, verdichtet (*)
1950 Druckgaspackungen (*)

Gefahrzettel 3: brennbares Gas.
Gefahrzettel 6.1: giftiger Stoff.

GGVS/ADR/GGVE/RID-Nummer
Klasse 2, Ziffer 1 TF (*)
Klasse 2, Ziffer 5 A (Druckdosen) (*)

ADR/RID Gefahr-Nummer 236

Weitere Transport-Informationen
Möglichst nicht in Fahrzeugen transportieren, deren Laderaum nicht von der Fahrerkabine getrennt ist (*).
Der Fahrer muß die möglichen Gefahren der Ladung kennen und er muß wissen, was bei einem Unfall oder Notfall zu tun ist. Gasflaschen vor dem Transport sichern. Das Flaschenventil muß geschlossen und dicht sein. Die Ventilverschlußmutter oder der Verschlußstopfen (soweit vorhanden) muß korrekt befestigt sein. Die Ventilschutzeinrichtung muß korrekt befestigt sein. Ausreichende Lüftung sicherstellen.
Geltende Vorschriften beachten (*).

15 VORSCHRIFTEN

Nummer in Anhang I der Direktive 67/548/EG
006-001-00-2

Einstufung	F+; R12 | Repr.Cat.1; R61 (*) | T; R23-48/23 (*)	
Symbole	F+: hochentzündlich T: giftig	
R-Sätze	61-12-23-48/23	(*)
S-Sätze	53-45	(*)
	"EG-Kennzeichnung"	(*)

Hinweise auf die besonderen Gefahren
R 61-23 Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Auch giftig beim Einatmen (*)
R 12 Hochentzündlich
R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen (*)

Sicherheitsratschläge
S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen (*)
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett/Datenblatt vorzeigen)

Nationale Vorschriften:
Druckbehälterverordnung (DruckbehV): Technische Regeln Druckbehälter (TRB), Technische Regeln Druckgase (TRG);
Unfallverhütungsvorschriften (VBG).
Gefahrstoff-Verordnung (GefStoffV)
Explosionsschutz-Richtlinien (Ex-RI)

16 SONSTIGE ANGABEN

Alle nationalen/örtlichen Vorschriften beachten. Es ist sicherzustellen, daß die Mitarbeiter das Brandrisiko beachten. Es ist sicherzustellen, daß die Mitarbeiter das Vergiftungsrisiko beachten. Träger von Atemgeräten müssen entsprechend trainiert sein. Bevor das Produkt in irgendeinem neuen Prozeß oder Versuch benutzt wird, sollte eine sorgfältige Studie über die Materialverträglichkeit und die Sicherheit durchgeführt werden.
Die Angaben sind keine vertraglichen Zusicherungen von Produkteigenschaften. Sie stützen sich auf den heutigen Stand der Kenntnisse.

Änderungen bzw. Ergänzungen zu vorhergehenden Versionen sind mit einem (*) gekennzeichnet.

Abbildung 26: Sicherheitsdatenblatt Kohlendioxid der Firma *Messer Griesheim*, Seite 2

6 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

6.1 Wissenschaftliche Veröffentlichungen in Textform

Gerdes C., Simon C.M., Ollesch T., Meier D., Kaminsky W., Auslegung, Bau und Betrieb einer Flash-Pyrolyseanlage für Biomasse, Chem. Ing. Tech. 73 (2001) 1207-1214

Gerdes C., Meier D., Kaminsky W., Fast Pyrolysis of Industrial Biomass Waste, in: Progress In Thermochemical Biomass Conversion (Hersg.: Bridgwater A. V.) Blackwell Science Ltd, Oxford UK 2001

Meier D., Gerdes C., Faix O., Flüssige Sonnenenergie aus Holzabfällen, Spektrum der Wissenschaft, 5 (2000) 96-98

El Bassam N., Meier D., Gerdes C., Korte A. M, Modern Biofuels from Bamboo- Bio-Oil, Charcoal and Gas, Temperate Bamboo Quarterly, Vol. IV, No. 1 (1999) 12-18

Meier D., Ollesch T., Gerdes C., Kaminsky W., Herstellung von Bioölen aus Holz in einer Flash-Pyrolyseanlage, DGMK-Tagungsbericht 9802 (1998) 83-90

6.2 Wissenschaftliche Vorträge

Gerdes C., Fast Pyrolysis of Industrial Biomass Waste, Konferenz: Progress In Thermochemical Biomass Conversion (PITBC), 17.-22.09.2000 Tirol, Österreich

Gerdes C., Verflüssigung von Biomasse durch Flash-Pyrolyse in der stationären Wirbelschicht, Tagung der Deutschen Bundesumweltstiftung (DBU): 17. Osnabrücker Umweltgespräche, 04.04.2000 Osnabrück

Gerdes C., Flash-Pyrolyse von Biomasse in der Wirbelschicht, Tagung der Investitionsbank Schleswig-Holstein Energieagentur: Verwertung von Nordsee-Treibsel, 16.12.1999 Kiel

6.3 Wissenschaftliche Posterbeiträge

Gerdes C., Meier D., Kaminsky W., Fast Pyrolysis of Industrial Biomass Waste, Konferenz: Progress In Thermochemical Biomass Conversion (PITBC), 17.-22.09.2000 Tirol, Österreich

Gerdes C., Verflüssigung von Biomasse durch Flash-Pyrolyse, Messe: Achema 2000, 22.-27.05.2000 Frankfurt am Main

Meier D., Gerdes C., Holzverflüssigung durch Flash-Pyrolyse
Tag der offenen Tür: BFH., 27.09.1998 Hamburg

7 Lebenslauf

7.1 Persönliche Daten

Name: Christian Gerdes

Geburtsdatum: 26. August 1969

Geburtsort: Aurich

Familienstand: ledig

16.11.1991: Geburt meines Sohnes Maximilian-Christian

7.2 Ausbildung

seit Juni 1998 Aufbaustudium: Chemie (Promotion)
Schwerpunkt: Technische und makromolekulare Chemie

Februar 1998 Studienabschluss als Diplom Chemiker

1990-1998 Studium der Chemie an der Universität Hamburg

1989-1990 Grundwehrdienst

1989 Allgemeiner Hochschulreife

1982-1989 Mariengymnasium Jever

1980-1982 Orientierungsstufe Schortens

1976-1980 Grundschule Glarum

7.3 Weiterbildung

2000 Pyrolysis Network (PyNe) Seminar:
Periodic Workshop (IEA-Bioenergy & PyNe) on Fast-Pyrolysis, Birmingham, UK

1998 Pyrolysis Network (PyNe) Workshop:
The science of Biomass Pyrolysis, Stratford-on-Avon, UK

7.4 Beruflicher Hintergrund

seit September 2001 Mitarbeiter der Haase-Energietechnik GmbH, Neumünster

März 1998-Juli 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
der Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft (BFH),
Hamburg-Bergedorf